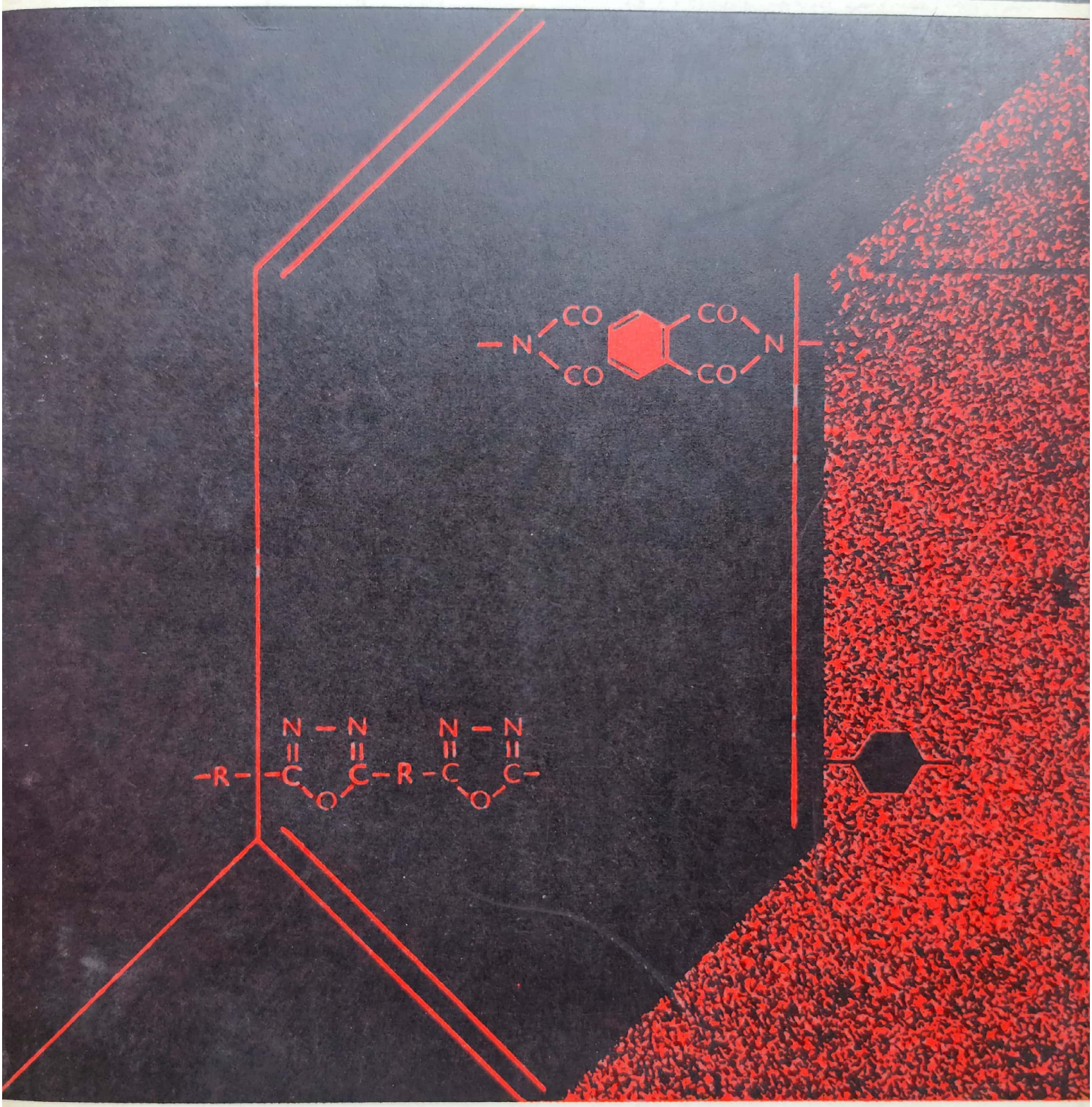
ION ZUGRĂVESCU

LEONIA STOICESCU-CRIVETZ



POLIMERI HETEROCICLICI

Scanned with OKEN Scanner

Clasa polimerilor heterociclici reprezintă un capitol modern și de perspectivă al chimiei macromoleculare. Cercetările întreprinse asupra acestor produși macromoleculari se datoresc necesităților mereu crescînde ale tehnicii contemporane care cere noi materiale plastice cu însușiri superioare celor utilizate astăzi în mod curent. Datorită înaltei lor rezistențe la acțiunea diverșilor agenți fizici și chimici, polimerii heterociclici tind să-și găsească numeroase aplicații în cele mai diverse ramuri ale industriei moderne. Ei au fost denumiți pe drept cuvînt „polimerii viitorului".

În monografia „Polimeri heterociclici", prima lucrare dedicată acestui domeniu care apare la noi în țară, se expun aspectele importante ale chimiei compușilor macromoleculari de sinteză, care conțin inele heteroatomice în unitatea structurală.

Autorii, pe baza unei ample și recente informații bibliografice, urmăresc în lucrarea de față trei importante obiective :

— descrierea principalelor căi de sinteză a polimerilor heterociclici, ilustrate prin numeroase scheme de reacții care cuprind variantele posibile și parametrii mai importanți ;

— expunerea și analiza factorilor de corelație dintre structura moleculară și proprietățile chimice și fizico-mecanice ;

— prezentarea domeniilor de utilizare și a perspectivelor majore care se deschid astăzi în fața acestei clase de produși macromoleculari.

Scanned with OKEN Scanner

ION ZUGRĂVESCU LEONIA STOICESCU—CRIVETZ

POLIMERI HETEROCICLICI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREȘTI — 1971

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Științele naturii au înregistrat în ultimii 50 de ani un proces profund de diferențiere care a condus la construirea unor noi discipline individualizate treptat datorită progresului continuu și multilateral al activității de cercetare științifică. Chimia macromoleculară, alături de alte ramuri recent apărute, ca biochimia sau chimia coloidală, s-a desprins de chimia clasică ca o știință de graniță. Datorită însă dezvoltării impetuoase înregistrate în ultimele patru decenii ale secolului nostru chimia macromoleculară s-a constituit ca un domeniu științific bine delimitat, urmărind țeluri precis conturate și utilizînd metode de investigare proprii, adecvate atingerii obiectivelor pe care și le propune.

Necesitățile de ordin practic au condiționat și au creat posibilitățile de apariție a chimiei polimerilor. Dar transformarea acestor posibilități în realitate nu s-a putut petrece decît în urma marilor cuceriri ale sintezei organice din a doua jumătate a secolului al XIX-lea și mai ales a constituirii relativ recente a bazelor teoretice ale chimiei organice.

Succesele chimiei macromoleculare, izvorîte din cerințele practicii, au adus o contribuție impresionantă la dezvoltarea în ansamblu a producției de materiale plastice, astfel încît epoca actuală este adesea denumită drept „eră a polimerilor". La rîndul lor, cerințele noi și multilaterale ale practicii, apărute o dată cu producția pe scară industrială a polimerilor sintetici, stimulează puternic dezvoltarea teoriei. Această interacțiune profund dialectică între teorie și practică, care se intensifică progresiv, arată limpede cît de artificială este încercarea de a separa în mod simplist cercetarea fundamentală de acea aplicată.

Dezvoltarea chimiei macromoleculare a condus inevitabil la un proces de diversificare și în sînul acestei tinere ramuri a științelor chimice. O clasificare a polimerilor în polimeri naturali și polimeri sintetici, luînd drept criteriu originea, este prea generală și oarecum subiectivă, deoarece nu ține seama nici de structură și nici de însușiri.

Cum numărul compușilor macromoleculari de sinteză continuă să crească vertiginos, s-a născut necesitatea unei clasificări a polimerilor din această categorie pe baze științifice mai riguroase. Desigur că una dintre clasificările

Scanned with OKEN Scanner

care întrunește astăzi sufragiile specialiștilor este aceea bazată pe structura intimă a unității care ia parte la alcătuirea macromoleculei polimerului. Se disting astfel poliamide, poliesteri, polifenilene etc. Pe acest criteriu se bazează și gruparea produșilor macromoleculari care conțin în unitatea structurală cel puțin un inel heteroatomic în polimeri heterociclici.

Clasa polimerilor heterociclici reprezintă un capitol modern și de perspectivă al chimiei macromoleculare. Date fiind anumite însușiri de care se bucură combinațiile heterociclice, ca stabilitate termică și rezistență la diverși agenți chimici, s-a întrevăzut posibilitatea obținerii unor produși macromoleculari care să reflecte proprietățile valoroase ale acestor cicluri, ce ar constitui unitățile structurale ale catenei polimere. Pentru a se crea polimeri care să atingă performanțe de stabilitate termică și chimică pe care tehnica actuală le solicită insistent materialelor sintetice, clasa polimerilor heterociclici s-a bucurat de o atenție sporită din partea cercetătorilor. Aceasta făcut ca în ultimul timp numărul cercetărilor efectuate privind căile de sinteză, structura și însușirile polimerilor heterociclici să crească în ritm vertiginos. De asemenea asistăm la o extindere rapidă a domeniului de aplicare a acestor polimeri, care sînt ceruți de amplificarea continuă a tehnicii contemporane.

Ținînd seama de importanța și de actualitatea produșilor macromoleculari de structură heterociclică, apariția unei lucrări de ansamblu asupra acestei noi clase de polimeri credem că este pe deplin justificată.

În monografia de față, autorii și-au propus să prezinte un material din care să se desprindă principalele căi ale sintezei polimerilor heterociclici, corelația dintre structura moleculară și proprietăți, domeniile de utilizare și perspectivele majore care se deschid astăzi în fața acestei clase de produși macromoleculari.

În sistematizarea întregului material s-a ținut seama îndeosebi de natura heterociclului conținut în unitatea structurală și nu de calea de sinteză utilizată. Credem că o asemenea clasificare prezintă avantajul unității și este mai familiară cititorului.

Modul de expunere foarte concis adoptat de autori, degajat de elemente care ar îngreuia sesizarea esenței faptelor prezentate, permite în același timp o mai bună ierarhizare a datelor după importanța lor.

Lucrarea încearcă să prezinte un material relativ bogat care conține datele importante din literatura de specialitate, apărute pînă la jumătatea anului 1969. Unul dintre țelurile urmărite de autori, pe lîngă documentarea cît mai completă a specialistului, sau a viitorului specialist, a fost și acela de a oferi, prin numeroasele scheme de reacții prezentate, sugestii utile cercetătorilor interesați în acest domeniu.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Pag.

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE 11

1.1. Generalităţi 11
1.2. Stabilitate şi structură 13
1.3. Degradarea polimerilor termostabili 19
Bibliografie 20

CAPITOLUL 2. POLIMERI AROMATICI TERMOSTABILI 21

2..1 Generalităţi 21
2.2. Polifenilene 22
2.3. Polifenilenoxizi 24
2.4. Polisulfone 25
Bibliografie 26

CAPITOLUL 3. POLIMERI FORMAŢI DIN HETEROCICLI PENTAATOMICI . . 27

3.1. Generalităţi 27
3.2. Sisteme de clasificare a polimerilor termostabili 29
3.3. Poliimide, poliesterimide, poliamidimide 31
3.4. Politiazoli 49
3.4.1. Polibitiazoli 50
3.4.2. Polibenztiazoli 51
3.5. Polibenzoxazoli 54
3.6. Poliimidazoli 58
3.6.1. Polibenzimidazoli. 59
3.6.2. Poliimidazoline. 68
3.7. Polipirazoli 69
3.8. Poli-1,2,4-triazoli 74
3.9. Poli-1,3,4-oxadiazoli 79
3.9.1. Poli-1,3,4-oxadiazol-amide 85
3.9.2. Poli-1,3,4-oxadiazol-esteri 93
3.10. Poli-1,2,4-oxadiazoli 94
Bibliografie 99

CAPITOLUL 4. POLIMERI FORMAŢI DIN HETEROCICLI HEXAATOMICI . . 103

4.1. Polichinoxaline 103
4.2. Polibenzoxazine 113
4.3. Polichinazolone 115
4.4. Polimeri scalari 119
4.4.1. Polibenzimidazopirolone (polipirone) 120
4.4.2. Poliizoindolochinazolindione 128
4.5. Poli-s.triazine 132

Scanned with OKEN Scanner

4.6. Poli-1,2,4,5-tetrazine 139
4.7. Polipirimidine 142
4.8. Polimeri piridinici 145
Bibliografie 150

CAPITOLUL 5. ALŢI POLIMERI HETEROCICLICI 153

5.1. Polimeri de cadă 153
5.2. Polimeri obţinuţi prin reacţii de cicloadiţie 1,3-dipolară . . . 155
5.3. Copolimeri ordonaţi heterociclici 165
Bibliografie 168

CAPITOLUL 6. DOMENII DE UTILIZARE ALE POLIMERILOR HETEROAROMATICI 169

6.1. Lacuri 170
6.2. Folii şi filme 173
6.3. Mase plastice de turnare şi impregnare 175
6.4. Fibre termostabile 176
Bibliografie 180

ÎNCHEIERE 181

HETEROCYCLIC POLYMERS (SYNOPSIS) 183

(CONTENTS) 185

POLYMÈRES HÉTÉROCYCLIQUES (RÉSUMÉ) 187

(TABLE DES MATIÈRES) 189

Scanned with OKEN Scanner

PRESCURTĂRI UTILIZATE ÎN TEXT

ATD — *A*naliza *t*ermică *d*iferenţială ;
ATG — *A*naliza *t*ermică *g*ravimetrică ;
ATM — *A*nhidrida *trim*elitică ;
BBB — *B*is-*b*enzimidazo*b*enzfenantrolină ;
BBL — *B*is-*b*enzimidazo *l*adder-polimer ;
BDC — *B*enzidin*dic*arboxilic-acid ;
DAB — *Dia*mino*b*enzidină ;
DAPM — *Dia*nhidrida *piro*melitică ;
DEA — *Die*til*a*nilină ;
DFO — *Dif*eni*l*oxid ;
DGB — *Dig*lioxalil*b*enzen ;
DMAc — *Dim*etil*a*cetamidă ;
DMB — *Dim*ercapto*b*enzidină ;
DMF — *Dim*etil*f*ormamidă ;
DMSO — *Dim*etilsul*f*oxid ;
HMP — *H*exa*m*etil*p*hosphoramidă ;
IR — infraroşu ;
NMP — *N-m*etil*p*irolidonă ;
NTC — Acid *naf*talentetra*c*arboxilic ;
PAN — *Poli*acrilo*n*itril ;
PAAA — *Poli*amido*a*mino*a*cid ;
POD-2 — *P*oli-1,2,4-*o*xa*d*iazoli ;
POD-3 — *P*oli-1,3,4-*o*xa*d*iazoli ;
PBI — *Poli*ben*zi*midazoli ;
PBT — *Poli*benz*t*iazoli ;
PBO — *Poli*benzo*x*azoli ;
PPA — *Poli*phosphoric *a*cid ;
PPO — *Poli*phenilen *o*xid ;
RES — *R*ezonanţă *e*lectronică de *s*pin ;
RMN — *R*ezonanţă *m*agnetică *n*ucleară ;
TAB — *Tri*amino*b*enzen.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 1

INTRODUCERE

1.1. GENERALITĂŢI

Chimia macromoleculară este una dintre cele mai tinere ramuri ale ştiinţelor chimice. Ea s-a constituit ca un domeniu de cercetare avînd o problematică aparte şi mijloace de investigare proprii, în ultimele cinci decenii ale secolului nostru. Deşi prima sinteză a unui produs macromolecular a fost realizată de către Gay-Lussac şi Pelouze [1] în 1833, iar noţiunea de polimer a fost formulată de Berzelius [2] în acelaşi an, chimia macromoleculară s-a dezvoltat pe direcţii bine definite şi avînd ţeluri proprii după sfîrşitul primului război mondial.

Progresul înregistrat în obţinerea unei game cît mai variate de polimeri a fost însă condiţionat de rezultatele spectaculoase ale cercetărilor fundamentale întreprinse în domeniul sintezei şi al structurii combinaţiilor organice.

Ritmul accelerat al dezvoltării chimiei macromoleculare a fost impus de necesităţile mereu crescînde ale tehnicii moderne de a înlocui produse uzuale (sticla, cauciucul, pielea, fibrele naturale etc.) cu altele care să prezinte însuşiri fizico-mecanice speciale şi unele avantaje de ordin economic.

Pe măsură însă ce domeniile tehnice se diversifică, o dată cu apariţia unor noi ramuri ale ştiinţelor aplicate s-au creat şi în domeniul polimerilor sintetici noi necesităţi. Majoritatea polimerilor cu largi utilizări astăzi, ca polietilena, policlorura de vinil, poliamidele, poliesterii, corespund scopurilor limitate pentru care au fost creaţi şi sînt întrebuinţaţi.

Polimerii sînt formaţi din molecule mari, complexe, de dimensiuni neegale, caracterizate prin greutate specifică mică, stabilitate chimică la unii agenţi, rezistenţă mecanică deosebită şi proprietăţi dielectrice, optice şi mecanice valoroase. Polimerii prezintă însă şi unele dezavantaje, printre care putem cita plafonul coborît de stabilitate termică, conductibilitate termică şi duritate scăzută. Un dezavantaj esenţial este îmbătrînirea lor datorită unor procese lente de oxidare şi de absorbţie a umidităţii, care duc la schimbarea şi la deformarea obiectelor, în general la distrugerea lor.

Pentru noile cerinţe ale tehnicii moderne, îndeosebi în industriile electrotehnică, electronică, aeronavală şi spaţială, sînt necesare noi sub-

Scanned with OKEN Scanner

stanţe sintetice care să reziste anumitor condiţii de utilizare cum sînt temperaturi înalte, atmosferă oxidantă, curenţi de radiaţii şi diverşi agenţi chimici.

În tabela 1 se poate urmări domeniul temperaturii-limită de utilizare a cîtorva mase plastice, în raport cu timpul.

Tabela 1

Domeniul temperaturii-limită de utilizare a unor mase plastice [3]

Mase plastice	°C	Timp (ore)
Răşini epoxidice	80—130	25 000
Poliuretani reticulaţi	100—130	,,
Policarbonaţi	100—130	,,
Politereftalaţi	110—150	,,
Polifenilenoxizi	130—150	,,
Elastomeri fluoruraţi	130—170	,,
Elastomeri siloxani	130—180	,,
Răşini siliconice	150—200	,,
Polihidrocarburi fluorurate	150—220	,,
Răşini difeniloxidice	180—220	,,
Poliimide	180—140	,,
Răşini epoxidice	140—250	200
Polifenilenoxizi	160—180	,,
Politereftalaţi	180—250	,,
Poliester trialilcianurat	200—260	,,
Elastomeri fluoruraţi	200—260	,,
Elastomeri siloxani	200—280	,,
Răşini siliconice	220—300	,,
Polihidrocarburi fluorurate	230—300	,,
Răşini difeniloxidice	230—300	,,
Poliimide	300—350	,,

Se observă că masele plastice utilizate curent nu rezistă la temperaturi înalte. Aceste motive au determinat promovarea pe scară largă a cercetărilor din ultimul deceniu în scopul obţinerii de noi polimeri care să reziste un timp îndelungat la acţiunea factorilor fizici şi chimici fără a-şi modifica proprietăţile. Ţelul principal urmărit în aceste cercetări a fost sinteza produşilor macromoleculari înzestraţi cu însuşiri de rezistenţă termică. La început pretenţiile au fost modeste, căutîndu-se obţinerea unor noi polimeri care să nu se topească pînă la 300°. În scurt timp însă pretenţiile au crescut în ceea ce priveşte stabilitatea termică, urmărindu-se sinteza de polimeri organici cu o rezistenţă termică care să depăşească 400°.

A apărut deci nevoia de a se studia noi structuri macromoleculare, diferite de cele cunoscute şi care să confere materialelor plastice rezistenţă termică, oxidativă, radiolitică superioară, fără a altera esenţial proprietăţile legate de procesul de prelucrare.

Printre noile clase de combinaţii macromoleculare care s-au impus atenţiei cercetătorilor a fost şi clasa polimerilor heterociclici. Faptul că unii derivaţi heteroaromatici au puncte de topire înalte şi sînt rezistenţi la

agenţi oxidanţi a condus la ideea că un lanţ macromolecular format din inele heteroaromatice ar putea avea proprietăţi fizico-chimice şi mecanice superioare catenelor constituite din cicluri aromatice legate covalent, mai ales că sinteza anumitor polimeri heteroaromatici prezintă avantaje de ordin preparativ.

Eforturile cercetătorilor în vederea obţinerii de polimeri heteroaromatici cu însuşiri superioare în ceea ce priveşte rezistenţa la temperaturi înalte şi la acţiunea altor factori fizici şi chimici s-au amplificat considerabil în ultimul timp, iar investiţiile în această direcţie au fost substanţiale în ţările cu o industrie dezvoltată. În multe institute de cercetări din U.R.S.S., S.U.A., Anglia, Japonia şi Franţa se continuă cu asiduitate studiile în această direcţie, iar la noi în ţară au fost abordate cercetări privind obţinerea de noi polimeri heterociclici termorezistenţi din 1965 în cadrul Institutului de chimie macromoleculară „Petru Poni" din Iaşi.

1.2. STABILITATE ŞI STRUCTURĂ

Numeroase cercetări s-au ocupat de stabilirea anumitor corelaţii între structura moleculară a unui polimer şi proprietăţile lui fizice şi chimice [4], [5], [6], [7].

B. G. Achammer [8] remarcă pentru prima oară că mărimea stabilităţii termice a polimerilor este proporţională cu rezistenţa structurii lor chimice la degradare. Schimbările în structura chimică determină proprietăţile fizice ale polimerului. Astăzi se ştie că există anumite relaţii între structura chimică a unui compus macromolecular şi stabilitatea sa termică, însuşire de care ne vom ocupa cu precădere, deoarece interesul manifestat pentru clasa polimerilor heterociclici este în directă legătură cu această însuşire.

Termostabilitatea unui polimer este urmărită în general prin analize termogravimetrice, după cum reiese din majoritatea lucrărilor din acest domeniu, ceea ce nu este însă suficient. Trebuie să se ţină seama şi de capacitatea polimerului de a-şi menţine neschimbate proprietăţile sale fizico-mecanice în condiţiile speciale în care este utilizat. S-a pus întrebarea care este temperatura de utilizare cerută de un polimer considerat „termostabil"? Şi aici răspunsul nu este simplu, deoarece temperatura este în funcţie de timpul de utilizare (tabela 1).

O clasificare [9] defineşte ca polimeri termostabili pe acei care rezistă la degradare o lungă perioadă de timp la 200°, pe perioade intermitente la 500° şi cîteva secunde la 500—1 000°.

O altă clasificare [10] consideră termostabili polimerii care nu arată schimbări esenţiale ale proprietăţilor mecanice atunci cînd sînt expuşi 30 000 de ore la 175°, 1 000 de ore la 250°, 1 oră la 500° şi 5 minute la 700°.

Actualmente [11], un polimer termostabil este considerat interesant dacă poate fi utilizat mai multe mii de ore la 250°, mai multe sute de ore între 300 — 350° şi cîteva ore peste 350 — 400°.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a-şi păstra proprietăţile la temperaturi înalte, polimerul nu trebuie să se topească şi nici să se înmoaie, să reziste la degradarea chimică şi să reziste la piroliză spontană [12]. Deci intervin o serie de factori care limitează stabilitatea termică şi pe care ne propunem să-i examinăm sumar.

Condiţiile structurale care favorizează stabilitatea unui polimer sînt: rigiditatea catenei principale, secvenţa şi orientarea regulată a unităţilor structurale, absenţa unor grupări sensibile la acţiunea oxigenului sau a altor agenţi chimici, stabilirea de punţi de hidrogen şi legături intermoleculare de tip Van der Waals [13].

Stabilitatea termică a polimerilor depinde în primul rînd de stabilitatea unităţilor structurale şi a legăturilor ce se stabilesc între acestea în lanţul macromolecular. Pentru a se putea compara stabilitatea termică a unor compuşi simpli în funcţie de structura lor, se prezintă în tabela 2 cîteva date.

O indicaţie a stabilităţii termice a unui polimer şi a capacităţii sale de a forma un reziduu din cărbune este obţinută prin ATG. Din tabela 3 se vede că stabilitatea termică a polimerilor recent sintetizaţi este mai mare decît a răşinilor fenolice cunoscute.

Legăturile din lanţ trebuie să prezinte un anumit caracter de rigiditate prin eliminarea liberei rotaţii, şi în acest sens legăturile C—C şi C—N s-au dovedit mult mai stabile în sistemele aromatice şi heteroaromatice decît în structurile aliciclice. De asemenea structura supramoleculară şi interacţiunea dintre lanţuri la nivelul grupărilor reactive pot contribui substanţial la ridicarea punctului de topire.

Pentru a produce rigiditatea lanţului macromolecular, cercetările au fost îndreptate în două direcţii principale: sinteze de polimeri care să conţină în catenă unităţi aromatice sau heteroaromatice şi posibilitatea de a mări rezistenţa lanţului prin substituţia unor radicali voluminoşi. Prima direcţie s-a dovedit mai fecundă, deoarece permite un imens număr de varietăţi structurale, pe cînd cea de-a doua, chiar dacă aranjarea substituenţilor este stereoregulată, reduce cristalinitatea polimerului, produsul rămînînd amorf.

Modificările importante care apar în proprietăţile fizico-mecanice ale unui polimer supus un timp mai îndelungat la temperaturi înalte pot fi atribuite fie unui proces de degradare moleculară, fie reticulării. Primul proces, care se produce prin scindarea catenei, are drept consecinţă o scădere progresivă a greutăţii moleculare şi o dată cu aceasta pierderea anumitor însuşiri fizice, printre care rezistenţa mecanică şi termică. Al doilea proces, considerat izolat, datorită căruia greutatea moleculară creşte, conduce la un produs rigid, fărîmicios, care nu poate fi topit sau dizolvat. Adeseori ambele procese au loc simultan la încălzire sau la lumină, şi, deoarece din punctul de vedere al anumitor însuşiri fizice ele apar antagoniste, se creează impresia falsă că nu s-au petrecut schimbări. Cu trecerea timpului însă, unul dintre cele două procese devine preponderent şi se ajunge fie la înmuierea produsului, fie la o sfărîmare a sa. Prima fază

Tabela 2

Stabilitatea termică a unor modele structurale [14]

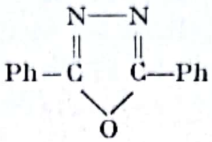
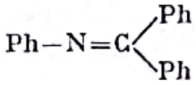
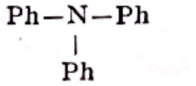
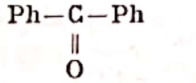
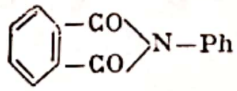
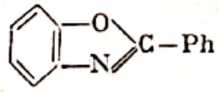
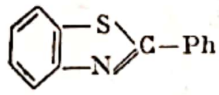
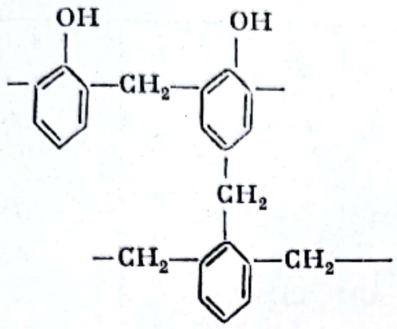
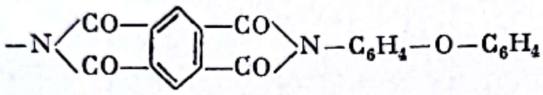
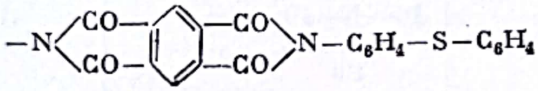
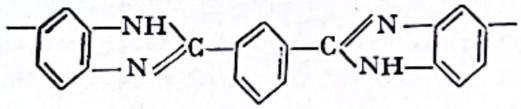
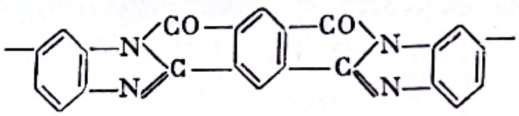
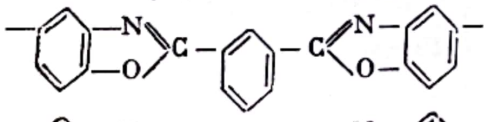
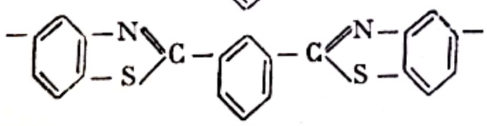
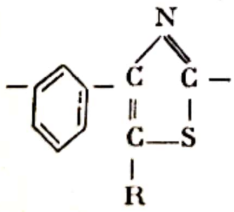
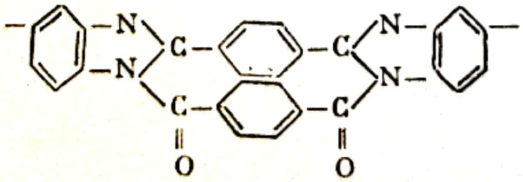
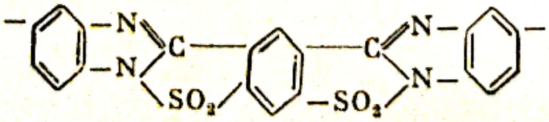
Compusul	Structura	Temperatura de piroliză °C	Pirolizat %
2,5-Difeniloxadiazol		750	100
Benzanilidă	Ph—CO—NH—Ph	,,	72
Benziliden-anilină	Ph—N=CH—Ph	,,	55
Stilben	Ph—CH=CH—Ph	,,	45
Benzhidriliden-anilină		,,	42
Trifenilamină		,,	14
Difeniloxid	Ph—O—Ph	870	83
Benzofenonă		,,	72
Difenilamină	Ph—NH—Ph	,,	54
N-Fenilftalimidă		,,	52
Difenilmetan	$Ph—CH_2—Ph$	,,	38
2-Fenilbenzoxazol		,,	29
2-Fenilbenztiazol		,,	29
Naftalen		,,	29
Piridină		,,	6
Benzen		,,	5
Chinolină		,,	0

Tabela 3

Analiza termogravimetrică a unor polimeri termorezistenți [15]

Tip de polimer	Structura	Reziduu la % la temperatura					
		300°	400°	500°	600°	700°	900°
Fenolic		98	70	51	46	42	40
Poliimidă		100	99	98	68	63	58
Poliimidă		100	99	97	68	63	59
Polibenz-imidazol		100	98	97	95	87	77
Poliimidazo-pirolonă		100	98	95	93	90	86
Polibaze Schiff	$=CH-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-N=$	100	100	99	96	92	86
Polibenzoxazol		100	100	100	95	78	74
Polibenztiazol		100	100	100	98	96	90
Politiazol		96	94	91	78	64	60
BBB		100	100	100	100	90	83
Politiazonă		100	100	100	100	100	91

a reacţiilor chimice care guvernează cele două procese este comună şi conduce la formarea de radicali liberi prin scindarea unei legături C—C în $-\dot{C}\ \dot{C}-$ sau prin eliminarea de H_2 de la două grupe metilen vecine $-CH_2-CH_2- \rightarrow -\dot{C}H-\dot{C}H-$. O lungă secvenţă de grupări metilen în catena macromoleculară devine, aşadar, incompatibilă cu stabilitatea termică. Ideea de a se studia din punctul de vedere al stabilităţii polimerii formaţi din unităţi structurale aromatice sau heteroaromatice, privită prin prisma acestor considerente, pare să fie pe deplin justificată.

În cazul polimerilor cu unităţi structurale formate din cicluri aromatice sau heteroaromatice, stabilitatea termică este condiţionată de următorii factori:

— stabilitatea înaltă a ciclului;

— conjugarea neîntreruptă de-a lungul întregii catene macromoleculare;

— legături puternice între atomii din lanţ;

— structuri care să nu ofere posibilităţi de rearanjare sau eliminări de mici fragmente;

— frecvenţa legăturilor multiple (principiul legăturilor multiple cere ca fiecare atom din schelet să fie legat în lanţ în cît mai multe moduri) [16].

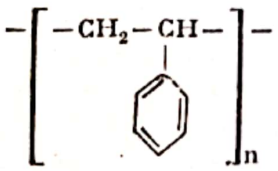
Nereactivitatea termică a structurilor aromatice şi heteroaromatice poate fi estimată din datele asupra reactivităţii termice a lui Lewis şi Edstron [17]. Prin înlocuirea unei grupe —CH= prin N într-un inel aromatic, se constată în unele cazuri o sporire a rezistenţei termice şi oxidative, ceea ce reprezintă un avantaj în favoarea structurilor heteroaromatice.

Modul de legături intercicluri în catena macromoleculară are o deosebită influenţă asupra stabilităţii. În cazul în care ciclurile aromatice sînt unite direct prin legături covalente C—C hibridizate sp^2, se realizează o conjugare neîntreruptă care favorizează stabilitatea. În cazul polimerilor, cercetările au arătat că produşii care conţin în lanţ cicluri aromatice condensate, ca naftalenul sau antracenul, au o stabilitate mai mică decît acelea care conţin inele benzenice, unite împreună, ca în difenil [18].

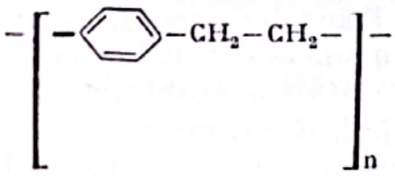
Polimerii ale căror catene macromoleculare sînt constituite exclusiv din cicluri aromatice sau heteroaromatice, deşi au o remarcabilă stabilitate termică, nu pot fi prelucraţi, datorită insolubilităţii lor şi a lipsei de însuşiri termoplastice. Introducerea de atomi sau de grupe de atomi prin care se realizează legătura între cicluri a urmărit dobîndirea unor proprietăţi indispensabile prelucrării. Atomii cu electroni neparticipanţi, ca O şi S, sau grupele —CO—, $-SO_2-$, —CONH—, capabile să contribuie la transmiterea efectului de conjugare de-a lungul lanţului, au condus la rezultatele cele mai bune în această direcţie. Chiar cînd gruparea de legătură este CH_2, se realizează o homoconjugare, deoarece poate avea loc o întrepătrundere a orbitalilor celor două cicluri aromatice, care sînt astfel dispuse încît orbitalii sînt apropiaţi unii de alţii. Dacă însă numărul grupărilor metilen este mai mare decît 2 (exemplu $-CH_2-CH_2-CH_2-$),

se observă o diminuare a stabilităţii, ca urmare a unei întreruperi totale a conjugării între unităţile structurale ale lanţului.

Stabilitatea termică nu depinde numai de structura unităţilor care se repetă în lanţul macromolecular, ci şi de structura, de reactivitatea macromoleculelor şi de interacţiunea lor reciprocă. Forţele intermoleculare, ca dipoli, inducţia, dispersia legăturilor de H, influenţează proprietăţile polimerului. Aceste forţe sînt mai puternice la macromolecule decît la moleculele monomerului. Astfel, moleculele organice care conţin N, O, Cl sînt molecule polare cu o mare energie de coeziune, dar polaritatea creşte la polimerii cu molecule foarte mari, contribuind la ridicarea punctului de topire. Cu cît polimerul are un lanţ mai lung, proprietăţile fizice sînt influenţate mai mult de forţele de coeziune dintre segmentele lanţului. Introducerea unor grupe amidice într-un polimer carbocatenar produce o ridicare a punctului de topire ca urmare a forţelor de legătură dintre lanţuri. La polimerii heterocatenari, ca poliamide, poliesteri şi poliuretani, s-au stabilit relaţii între structura unităţii monomerice şi punctele de topire ale polimerului. De asemenea, locul ocupat de ciclul aromatic în lanţ are importanţă asupra proprietăţilor polimerului. Dacă se compară polistirenul izotactic (I) cu poli-p-xililenul (II), ambii avînd acelaşi conţinut de cicluri benzenice faţă de grupe metilenice, dar diferind prin modul de aranjare a lor, se constată că primul are un punct de topire 240°, iar celălalt 400° [15].



I P. fuz. 240°



II, p. fuz. 400°

Ambii sînt polimeri cu un înalt grad de cristalinitate. Diferenţa dintre punctele de topire poate fi explicată parţial prin conjugare: polistirenul este lipsit de conjugare, iar polixililenul are o pseudoconjugare ca rezultat al întrepătrunderii orbitalilor π de la atomii de carbon aromatici adiacenţi grupelor metilenice. Dar, chiar dacă polixililenul ar fi lipsit de conjugare, stabilitatea sa este o consecinţă a forţelor mari de coeziune rezultate din interacţiunea ciclurilor fenilenice în structura cristalină.

Problema stabilirii structurii exacte şi a indicilor de stabilitate a unui polimer faţă de atacul agenţilor fizici sau chimici este deosebit de complicată. Polimerii cu stabilitate termică foarte ridicată sînt infuzibili şi insolubili, încît metodele fizice cele mai moderne nu pot fi aplicate pentru evaluarea parametrilor structurali. Natura grupelor terminale, prezenţa legăturilor slabe, urmele de impurităţi, resturi de catalizatori şi solventul inclus în polimer sînt factori care influenţează comportarea şi fac să apară discordanţe între considerentele teoretice şi datele găsite experimental. Greutatea moleculară, dispersia, gradul de cristalinitate şi tacticitatea sînt factori care, alături de structura chimică a catenei, influen-

ţează direct termostabilitatea polimerului şi trebuie în prealabil determinaţi. De asemenea, mediul extern şi condiţiile în care sînt folosiţi determină viaţa utilă a polimerilor.

1.3. DEGRADAREA POLIMERILOR TERMOSTABILI

S-a studiat degradarea polimerilor în scopul de a determina mecanismul scindării termice prin analiza termogravimetrică ATG şi termogravimetrie termodiferenţială DTA [19].

Prin DTA se determină schimbările endotermice şi exotermice care au loc cînd materialul este încălzit la temperaturi înalte. Efectuată în condiţii termodinamice, ea indică tranziţiile fizice (topirea) şi schimbările chimice (reticularea, oxidarea şi degradarea termică). Prin ATG se determină schimbarea de greutate în funcţie de temperatură; ea se poate efectua prin încălzirea materialului în vacuum, în atmosferă inertă, în aer sau în oxigen. Ambele procedee prezintă avantaje şi dezavantaje şi de cele mai multe ori se recomandă o combinare a ambelor analize. În acest mod se pot obţine date privind mecanismul şi modul de degradare a polimerului, se pot determina parametrii cinetici şi evalua stabilitatea termică a polimerului şi reacţiile lui cu mediul înconjurător.

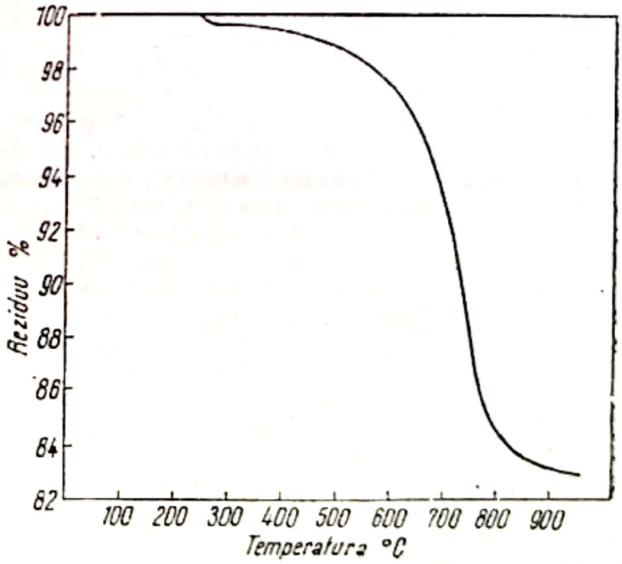


Fig. 1. — ATG la poli-p-fenilen.

Polimerii aromatici liniari se degradează la temperaturi relativ înalte şi formează un procent ridicat de cărbune. În mod ideal, degradarea ar trebui să fie în cea mai mare parte o simplă dehidrogenare. Ca exemplu, în cazul poli-p-fenilenului, degradarea în atmosferă inertă are loc spre 700°, cu o pierdere în greutate de 18 % la 900° (fig. 1).

Produşii volatili care iau naştere în timpul descompunerii se determină cantitativ prin cromatografia în fază gazoasă, cuplată cu analize

IR şi spectrometrie de masă. Tehnicile spectroscopice IR, RMN, RES dau indicaţii preţioase asupra modului iniţial al degradării fie termice, fie oxidative. Faţă de metodele viscozimetrice aplicate pentru a explora primele stadii ale reacţiilor de degradare, studiul viscozităţii prin topitură (*melt viscosity*) funcţie de timp dă de asemenea informaţii utile [20]. Proprietăţile electrice ale polimerilor se schimbă în timpul încălzirii şi s-a propus măsurarea rezistenţei electrice ca un mijloc de apreciere a degradării.

Prin toate aceste tehnici se pot culege date suficiente privind mecanismul scindării şi evaluării parametrilor cinetici ai polimerilor [21]. Diferite cercetări asupra degradării termice a polimerilor [22] şi asupra rezistenţei lor la oxidare în aer şi oxigen marcat pentru un domeniu de temperatură cuprins între 300 şi 400° au adus contribuţii substanţiale în cunoaşterea mecanismului intim al degradării [23], [24].

În ultimul timp s-au elaborat noi tehnici de analiză, ca MTA (*Mass spectrometric thermal analysis*) [25] şi termogravimetria dinamică, pentru a se ajunge la o caracterizare cît mai completă a polimerilor. Comportarea la piroliză şi stabilitatea termică şi oxidativă a polimerilor depind de structura lor, de greutatea lor moleculară şi de metodele de preparare. Descompunerea în aer are loc după relaţii cinetice de ordinul întîi, oxigenul ajutînd degradarea, pe cînd în condiţii inerte degradarea este extrem de complexă şi nu urmează legile simple cinetice [26].

BIBLIOGRAFIE

1. J. Gay-Lussac, J. Pelouze, *Ann.*, **7**, 40 (1833).
2. J. Berzelius, *Jahresber*, **12**, 63 (1833).
3. P. Nowak, E. Riekling, *Kunststoffe Rundsch.*, **12**, 120 (1965).
4. F. T. Wallenberger, *Angew. Chem.*, **76**, 484 (1964).
5. H. F. Mark, *Pure and Appl. Chem.*, **12**, 9 (1966).
6. Idris Jones, *J. Macromol. Sci.*, **C2**, 303 (1968).
7. C. E. Baun, *Trans. J. Plastics Inst.*, **35**, 337 (1967).
8. B. G. Achammer, M. Tyron, G. M. Kline, *Mod. Plastics*, **36**, 13 (1959).
9. L. Bonnot, G. Lefèvre, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **17**, 1508 (1962).
10. H. H. Levine, *Ind. Eng. Chem.*, **54**, 22 (1962).
11. B. Sillion, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **23**, 1122 (1968).
12. F. R. Eirich, H. F. Mark, *Soc. Chim. Ind. Monograph.*, **13**, 43 (1961).
13. H. F. Mark, *Suisse Chimia*, **18**, 270 (1964).
14. S. S. Hirsch, *J. Appl. Polymer*, **11**, 305 (1967).
15. G. F. D'Alelio, *J. Macromol. Sci.*, **A3**, 425 (1969).
16. D. L. Schmidt, *Modern Plastics*, **38**, 131, 147 (1960).
17. I. C. Lewis, T. Edstron, *J. Org. Chem.*, **28**, 2050 (1963).
18. G. W. Wheland, „Resonance in Organic Chemistry", J. Wiley, New York, 1955, 195.
19. J. M. Lancaster, W. W. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1641 (1967).
20. D. N. Vincent, *J. Macromol. Sci.*, **A3**, 486 (1969).
21. R. T. Conley, *J. Macromol. Sci.*, **A1**, 81 (1967).
22. P. G. Kellehr, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 843 (1966).
23. L. C. Scala, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 245 (1965).
24. L. C. Scala, W. M. Hickam, I. Marseli, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2359 (1968).
25. E. P. Schulman, „High-Temperature Polymers", Londra, Arnold Publish., 1967, 107.
26. W. Wrasidlo, R. Empey, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 1513 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

POLIMERI AROMATICI TERMOSTABILI

2.1. GENERALITĂŢI

Polimerii aromatici prezintă unele analogii, privind structura şi anumite însuşiri fizico-chimice, cu produşii macromoleculari heterociclici. Din aceste motive, credem că o foarte scurtă expunere cu caracter introductiv asupra polimerilor aromatici carbociclici este necesară să preceadă descrierea metodelor de obţinere şi a proprietăţilor polimerilor heterociclici.

Se cunosc numeroase tipuri de polimeri aromatici, dar din punctul de vedere al proprietăţilor şi al aplicaţiilor practice trei grupe structurale distincte sînt mai importante : poliacene, polifene şi polifenilene. Punctele de topire ale acestor polimeri sînt în funcţie de numărul de carbocicluri conţinute în catenă, care cresc cu numărul ciclurilor, după cum se vede din figura 2 [1].

Poliacenele sînt formate din structuri aromatice policondensate liniar, polifenele din structuri aromatice policondensate angular, iar polifenilenele sînt hidrocarburi policiclice liniare. Naftalenul are punctul de topire 80°, pe cînd pentacenul 600°. Deşi pentacenul are un ciclu mai puţin, punctul său de topire este cu 130° mai înalt decît polifenilenul cu şase cicluri *p*-sexifenil (p.t.= 470°). La polifene, punctele de topire cresc în mod similar o dată cu numărul ciclurilor, însă punctele de topire sînt ceva mai joase, cam cu 50° faţă de polifenilene şi cu 100° mai joase decît la poliacene.

Încercările pentru sinteza poliacenelor şi a polifenelor cu greutăţi moleculare mai mari au rămas fără succes [2], [3].

Grafitul natural şi sintetic sînt adevăraţi polimeri carbociclici. Grafitul sintetic este acum un produs industrial[4]. Stabilitatea termică a grafitului este foarte înaltă şi serveşte ca referinţă pentru mulţi polimeri organici.

Grafitul pirolitic este o formă de carbon elementar, care posedă proprietăţi termice şi mecanice unice. Din aceste cauze, el a găsit aplicaţii

în tehnica navelor cosmice. Grafitul pirolitic este un grafit pur cristalin, depus la temperaturi de 200°. Are aparenţă metalică, impermeabil pentru gaze şi nu conţine lianţi. Reţelele de difracţie cu raze X arată un înalt

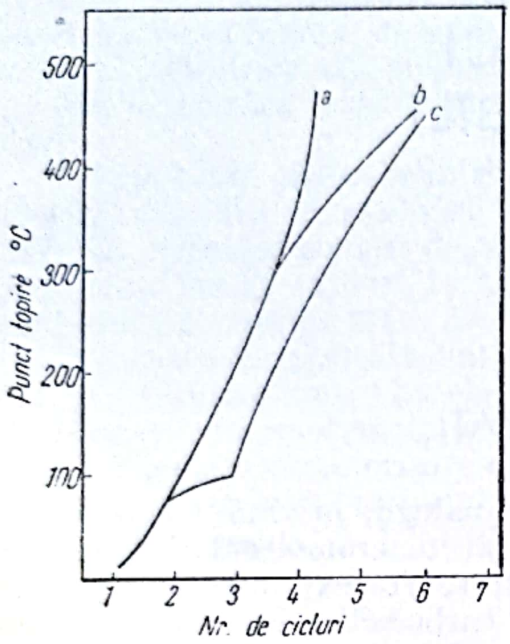
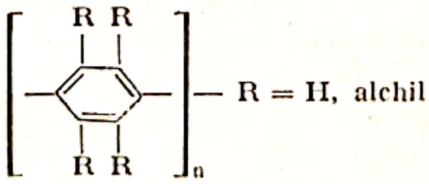


Fig. 2. — Punctele de topire la hidrocarburile aromatice policiclice:
a — poliacene; b — polifenilene; c — polifene.

grad de orientare, cristalele avînd planele bazale aliniate paralel la suprafaţa de depunere. Orientarea este funcţie de temperatura de depunere şi densitate şi, datorită ei, grafitul pirolitic are proprietăţi anizotropice caracteristice.

2.2. POLIFENILENE

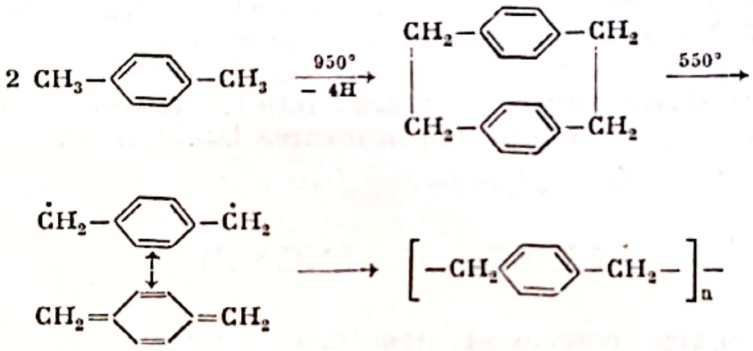
Polifenilenele sînt printre primii polimeri termostabili sintetizaţi [5]—[7] şi corespund structurii generale



Au fost obţinuţi prin diferite metode, una dintre cele mai noi fiind o sinteză electrochimică [8]. Polimerii de acest tip au o rezistenţă chimică şi electrică foarte bună, dar sînt insolubili şi infuzibili. Ei nu au putut fi prelucraţi în fire sau filme şi nici turnaţi. Totuşi preţul scăzut al materiilor prime a fost un stimulent pentru a se continua studiul polimerilor aro-

matici. Cercetările care au urmat au avut drept scop diminuarea rigidității lanțului la polifenilene. S-au aplicat două căi de cercetare : introducerea de substituenți în lanțul principal și introducerea de legături între ciclurile benzenice.

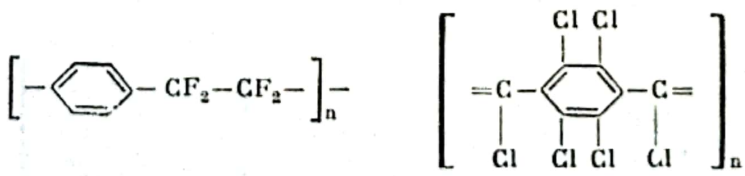
Prin introducerea unui radical etilen care leagă în *para* două cicluri benzenice s-a obținut un produs care se pretează la prelucrare. Poli-*p*-xililenul [9] se topește la 400°, prezintă o bună stabilitate termică timp îndelungat și are proprietăți dielectrice superioare. Un interesant procedeu de obținere a acestui polimer a fost pus la punct de Union Carbide Co. [10] prin piroliza la 950° a *p*-xilenului, care conduce la di-*p*-xililen ; acesta, prin descompunere termică la 550°, dă naștere unui intermediar biradicalic ce admite o formă de rezonanță de structură chinodimetanică. Acesta din urmă se polimerizează și este depus pe un suport metalic la 50° sub formă de peliculă subțire de cîțiva microni.



Poli-*p*-xililenul, cu o greutate moleculară înaltă, este cunoscut și comercializat sub denumirea de Parylen N. Este utilizat ca acoperitor protector al tuburilor de condensare, în uzinele de desalinizare a apei marine.

Prin introducerea între ciclurile benzenice a grupării izopropiliden ($-C(CH_3)_2-$), rezultă un polimer cu un punct de înmuiere mai jos (300°). În general se constată că scăderea punctului de topire pentru polimerii din această grupă conduce la o creștere a solubilității și deci a posibilităților de prelucrare.

Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din grupările alchilice prin fluor [11] s-au obținut polimeri de forma A :

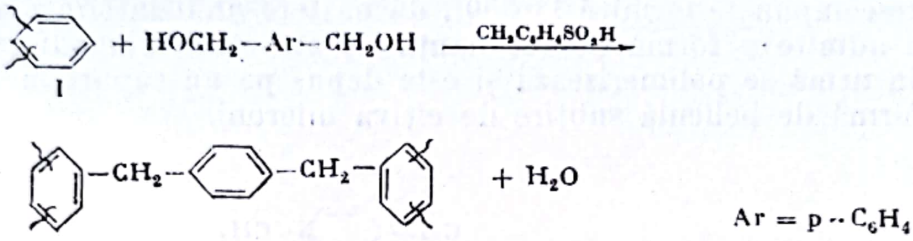


A B

sau înlocuirea H cu Cl [12], a condus la percloro-*p*-xililidenul B, care de asemenea prezintă o bună stabilitate termică.

În ultimul timp s-au făcut încercări de a obţine polifenilene solubile şi fuzibile. Astfel s-a sintetizat un polifenilen ramificat, incolor, uşor solubil, cu stabilitate termică excelentă şi avînd o greutate moleculară de 20000 [13].

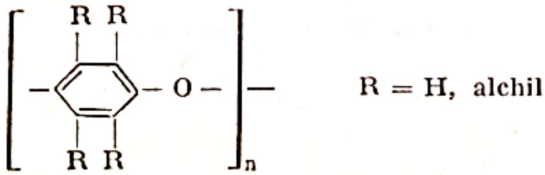
Un alt polifenilen, fuzibil şi solubil, a fost obţinut prin polimerizarea cationică oxidativă a unor monomeri astfel aleşi ca să conducă la polimeri ramificaţi. Polifenilenul ramificat I reacţionează cu bis-(hidroximetil) arin ca *p*-xilenglicolul [14]:



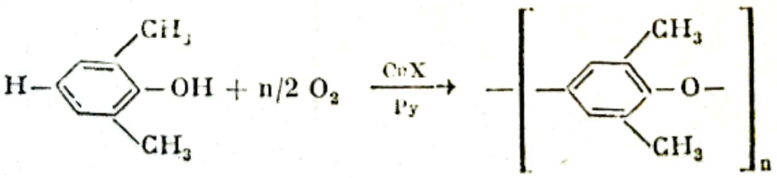
S-au făcut studii asupra degradării termice a polifenilenului [15]; polimeri de acest tip servesc pentru fabricarea laminatelor.

2.3. POLIFENILENOXIZI

Polifenilenoxizii corespund structurii generale

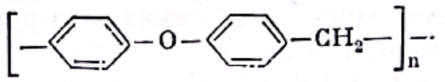


Aceşti polimeri prezintă interesante proprietăţi : sînt extrem de rezistenţi la radiaţii, iar la temperaturi înalte devin fluizi, ceea ce-i face utilizabili în tehnica hidraulică la temperaturi ridicate. Un produs macromolecular din această clasă, polidimetilfenilenoxidul, este comercializat (General Electric Co). sub denumirea prescurtată PPO [16], [17]. El a fost obţinut din 2,6-dimetilfenol prin cuplare oxidativă cu catalizatori formaţi dintr-o sare de cupru şi o amină terţiară [18]:



Prezenţa celor doi radicali metil permite numai policondensarea în poziţia *para*, fără a se produce fenomene de reticulare. Produsul are însuşiri de termoplasticitate şi prezintă o înaltă rezistenţă faţă de agenţii chimici. Poate fi utilizat timp îndelungat la un regim de temperatură de 120—130°. S-au cercetat şi alţi catalizatori pentru sinteze de polifenilenoxizi [19].

Norylul este un alt polifenilenoxid introdus pe piaţa comercială. Are bune însuşiri dielectrice şi este mai ieftin decît PPO [20]. Un izolator electric utilizabil la temperaturi înalte este şi Dorylul, care face parte din clasa H (Westinghouse), în a cărui structură legăturile eterice alternează cu punţi metilenice :

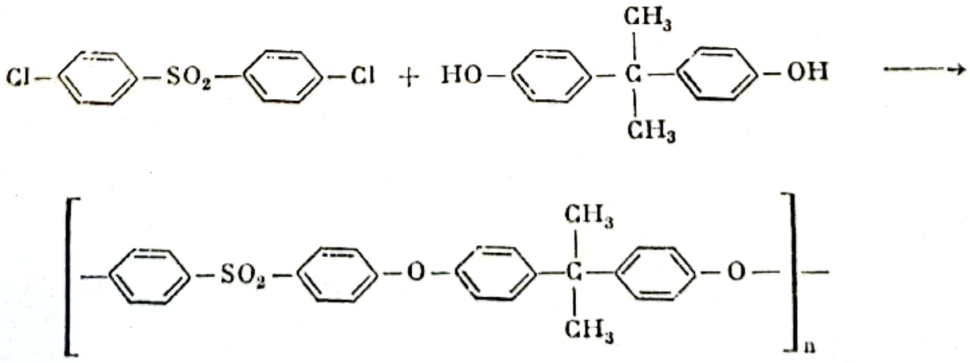


Cuplarea oxidativă a devenit în ultimii ani o metodă des utilizată pentru sinteze de polimeri. Prin această cale benzenul poate fi transformat în polifenilen, fenolii în polifenilen-oxizi, dimercaptanii în polisulfuri, aminele în polimeri azoici [21] de forma

$$-[-C_6H_4-O-C_6H_4-N=N-]_n \qquad -[-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N=N-]_n$$

2.4. POLISULFONE

Polisulfonele sînt polimeri în a căror structură, legătura dintre inelele aromatice se realizează prin gruparea sulfonă ($-SO_2-$). „Polisulfona" este primul polimer din această grupă comercializat de Union Carbide Corp. [22]. A fost obţinută prin policondensarea 4,4'-diclordifenilsulfonei cu bisfenol A [23] :



Polisulfonele sînt termoplaste amorfe, rigide şi dure, cu tranziţii sticloase înalte. Prezintă bune proprietăţi mecanice, electrice şi termice, men-

ţinîndu-şi însuşirile fizico-mecanice neschimbate după o lungă perioadă de utilizare între 100 şi 170° [24], [25].

S-a studiat stabilitatea termică a diferitelor polisulfone [26], arătîndu-se că gruparea izopropiliden reprezintă punctul sensibil al poliarilensulfonelor faţă de agenţii oxidanţi. Gazele rezultate din descompunerea termică la 380°, analizate prin cromatografie gazoasă, sînt SO_2—52%, CH_4—36%, CO—6%, CO_2—5%, H_2—2% [27].

Introducerea atomului de O şi S între ciclurile aromatice permite o rotire liberă a unităţilor structurale, contribuind astfel la flexibilitatea lanţului. S-a constatat însă că pot avea loc şi interacţiuni cu molecule adiacente. Prin inserţie de grupări nepolare (ca, de exemplu dialchilsiloxani) de-a lungul catenei, s-ar putea opri interacţiunile nedorite dintre moleculele polimerului. În acest sens s-au preparat copolimeri cu o flexibilitate deosebită, dar în detrimentul stabilităţii termooxidative, care scade datorită sensibilităţii grupelor alchil faţă de oxigen.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Ed. 2, Springer Verlag, Berlin, 1952.
2. C. S. Marvel, R. D. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5771 (1957) şi C. S. Marvel, D. S. Casey, *J. Org. Chem.*, **24**, 957 (1959).
3. S. E. Bresler, M. M. Koton, A. T. Osminskaya, *Vysokomol. Soed.*, **1**, 1070 (1959).
4. L. A. Errede, *J. Polymer Sci.*, **49**, 253 (1961).
5. G. A. Edwards, G. G. Goldfinger, *J. Polymer Sci.*, **16**, 589 (1955).
6. P. Kovacik ş.a., *J. Org. Chem.*, **28**, 968, 1864 (1963); **29**, 100 (1964).
7. C. S. Marvel, G. E. Harzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 448 (1959) şi ibidem, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2057 (1963) şi **A3**, 1153 (1965).
8. A. F. Shepards, B. F. Dannels, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 511 (1966).
9. A. A. Vansheidt, E. P. Meilnikova, *J. Prikladnii Himii*, **31**, 1898 (1958), şi *Vysokomol. Soed.*, **4**, 1303 (1962).
10. W. F. Gorham, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 3027 (1966).
11. H. G. Gilch, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 1352 (1966).
12. M. Ballester, J. Castoner, J. Riera, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 957 (1966).
13. H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 2721 (1967).
14. N. Bilow, J. L. Miller, *J. Macromol. Sci.*, **A3**, 501 (1969).
15. D. V. Vincent, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A3**, 485 (1969).
16. *Chem. Eng.*, **71**, 25 (1964) şi **72**, 38 (1965).
17. H. E. Hoyt, B. D. Halpern, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1633 (1964).
18. A. S. Hay, *Advanc. Polymer Sci.*, **4**, 496 (1967).
19. T. Shono, K. Yamonoi, K. Shimra, *Makromol. Chem.*, **105**, 277 (1967).
20. M. Russo, *Materie Plast. ed Elastomeri*, **33**, 25 (1967).
21. H. C. Bach, W. B. Black, Macromol. Symp. Brussels 1967 (IUPAC), P 4/48.
22. *Modern Plastics*, **42**, 87 (1965).
23. R. N. Johnson, A. G. Farrham, R. A. Clendiming, W. F. Hale, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 2375 (1967).
24. *Chem. Eng. News*, **45**, 25 (1967).
25. T. E. Bugel, *SPE Journ.*, **24**, 52 (1968).
26. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson, R. A. Glendinning, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 2399 (1967).
27. A. Davis, *Makromol. Chem.*, **128**, 242 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3

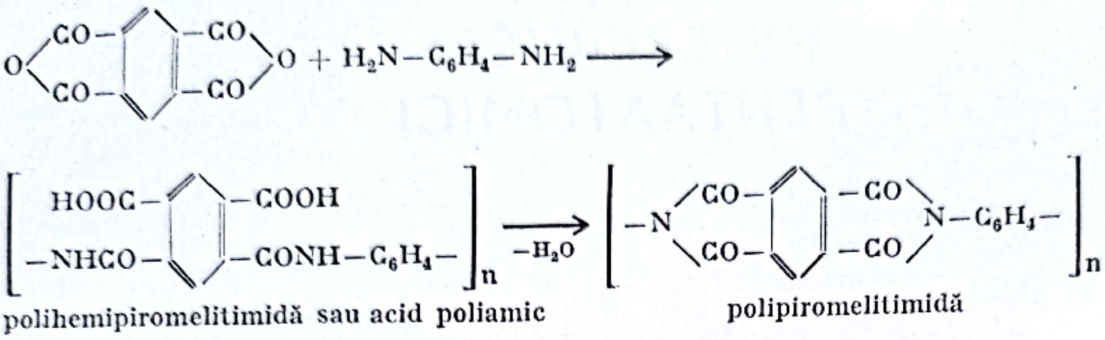
POLIMERI FORMAŢI DIN HETEROCICLI PENTAATOMICI

3.1. GENERALITĂŢI

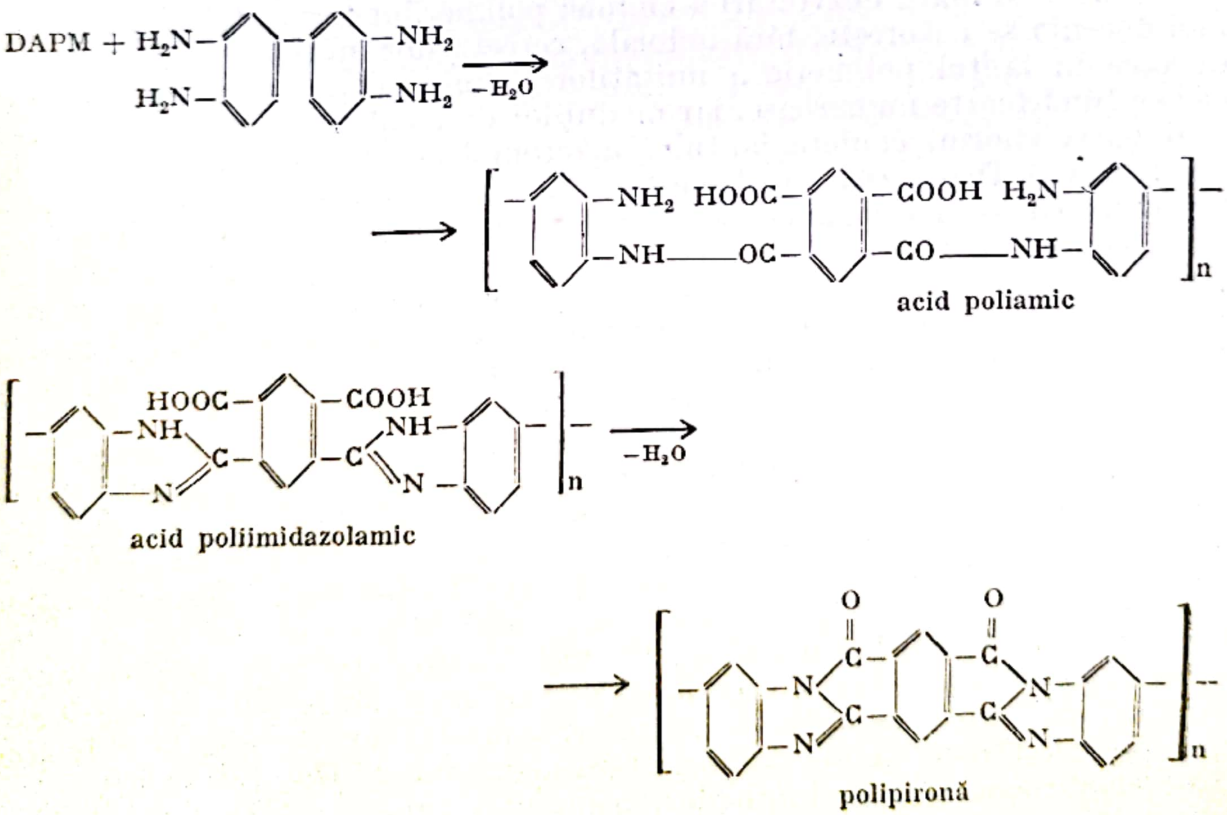
Succesul marii dezvoltări a chimiei polimerilor termostabili din ultimul deceniu se datorește, fără îndoială, cercetărilor îndreptate spre introducerea în lanţul polimeric a unităţilor heterociclice. Sistemele heterociclice fiind foarte numeroase, iar modul lor de combinare şi de legare putînd varia enorm, conferă lanţului macromolecular multiple posibilităţi de structură. Deoarece ciclurile heteroaromatice sînt termic stabile, era de presupus că şi macromoleculele formate dintr-o succesiune de heterocicli să prezinte o termostabilitate înaltă. Într-adevăr, poliimidele, polibenzimidazolii şi poli-1,3,4-oxadiazolii, primii polimeri aplicaţi industrial, se bucură de o stabilitate termică şi oxidativă remarcabilă. Un alt factor care a contribuit la dezvoltarea polimerilor heterociclici a fost sinteza relativ uşoară a lor. Se obţine mult mai uşor un ciclu triazolic sau oxadiazolic decît unul naftalenic sau antrachinonic. Prin extinderea la compuşii polifuncţionali a metodelor de formare ale heterociclilor cunoscute din chimia organică, s-au obţinut numeroase clase de polimeri heteroaromatici. Un pas hotărîtor în direcţia obţinerii acestor polimeri a rezultat din observaţia că unii polimeri înalţi, avînd anumite grupe funcţionale în lanţ pot da reacţii de ciclizare sau de ciclodeshidratare capabile să formeze heterocicli. Polimerul „preformat" în soluţie este apt de „postreacţii", care au loc fără reticulări, ducînd la polimerul final stabil. În prima fază se obţine un polimer liniar, solubil şi mai uşor fuzibil, „prepolimer" sau „hemipolimer", iar în faza următoare are loc heterociclizarea, care conduce la polimerul infuzibil, insolubil, termostabil. De obicei heterociclizarea se efectuează prin deshidratare termică. Pentru a se evita unele reacţii dintre molecule care în unele cazuri produc reticulări, a fost studiată şi deshidratarea la temperaturi joase în prezenţa unor deshidratanţi, ca acidul polifosforic (PPA), acidul sulfuric ş.a.

Scanned with OKEN Scanner

Conceptul de prepolimer este ilustrat prin reacţia intermoleculară a dianhidridei piromelitice (DAPM) cu *p*-fenilen-diamina pentru a forma un hemipolimer, care printr-o condensare intramoleculară formează poliimida [1], [2], [3]:

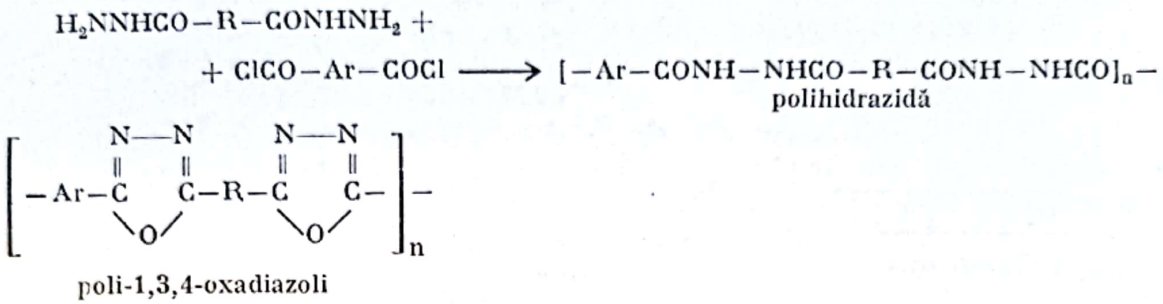


Reacţia dianhidridei (DAPM) cu o tetramină conduce la polipirone [4]:

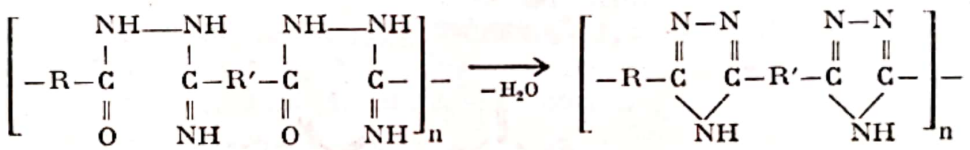


Polihidrazidele, care se formează prin reacţia dihidrazidelor cu dicloruri acide, sînt prepolimeri solubili şi fuzibili care printr-o reacţie de

heterociclizare trec în poli-1,3,4-oxadiazoli termostabili, greu fuzibili şi insolubili [5]:



Prin aceeaşi metodă au fost obţinuţi poli-1,2,4-triazoli din poliacilamidrazone [6]:



Acest procedeu permite obţinerea în soluţii a prepolimerilor cu greutăţi moleculare mari şi este convenabil pentru obţinerea de filme sau fibre, care n-ar putea fi preparate din cauza insolubilităţii polimerilor în forma lor definitivă.

3.2. SISTEME DE CLASIFICARE A POLIMERILOR TERMOSTABILI

Clasificările polimerilor heterociclici s-au făcut avîndu-se în vedere diverse criterii, ca: structura catenei, sistemul heterociclic care formează unitatea de bază a lanţului macromolecular, domeniul de temperatură în care polimerii îşi menţin proprietăţile, metoda de obţinere a polimerilor.

După structura catenei, polimerii pot fi [7]:

a) polimeri cu catena liniară: polioxadiazolii, politriazolii, care sînt reprezentanţii tipici ai acestei clase;

b) polimeri cu catena scalară (*ladder polymers*), care conţin o succesiune de cicluri condensate, cum sînt polipironele;

c) polimeri cu catena semiscalară (*step ladder*), formaţi din cicluri condensate, unite prin legături simple, cum sînt poliimidele. Aceşti polimeri sînt hibrizi între a şi b.

D'Alellio [8] mai adaugă la aceste clase de polimeri termostabili şi pe cei cu structuri împînzite (*sheet polymers*), de tipul grafitului pirolitic sau natural.

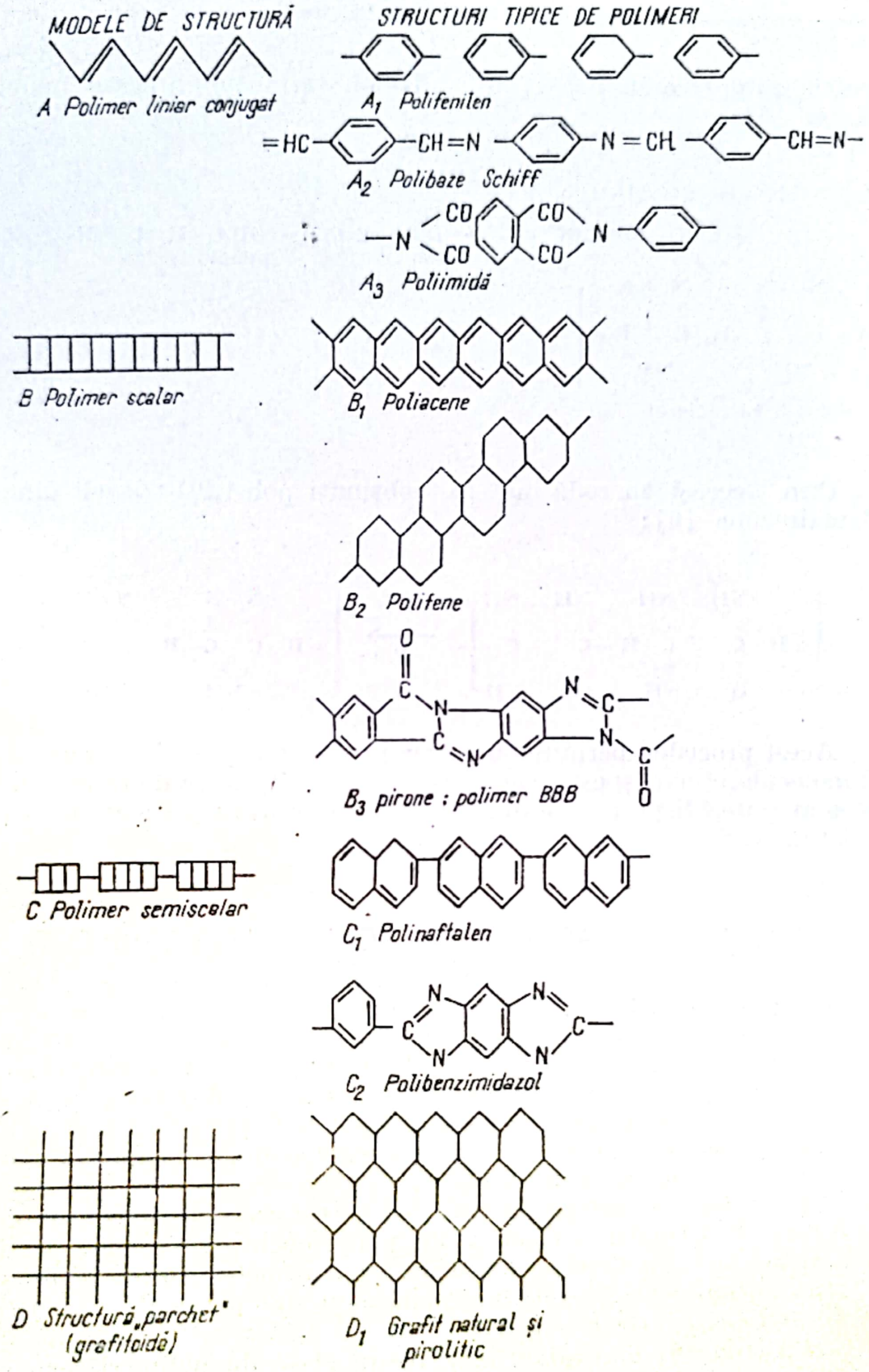


Fig. 3. — Structuri model și structuri tipice de polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

În figura 3 sînt redate diferitele modele de structură ale polimerilor.

Alte clasificări au drept criteriu domeniile de temperatură la care pot fi utilizaţi polimerii [9]:

a) pînă la 100° (poliamide, polistiren, policlorura de vinil);
b) 130—140° (poliesteri, policarbonaţi, polifenilenoxidul);
c) 150—180° (poliesterimide, poliamidimide, Dorylul);
d) 200° (siliconii, Vitonul);
e) 250° (politetrafluoretilenă, poliimide aromatice).

Un alt criteriu care a servit ca bază de clasificare este metoda de obţinere a polimerilor: prin policicloadiţie 1,3 [10], prin poliheterociclizare [11] sau prin policondensare cu PPA [12].

Toate aceste clasificări sînt arbitrare, unii polimeri putîndu-se încadra în mai multe categorii în acelaşi timp. Proprietăţile fundamentale sînt determinate de natura heterociclului şi cele mai multe clasificări au la bază sistemul heterociclic, care formează lanţul principal al macromoleculei [13]—[15].

Noi şi variaţi polimeri heterociclici au fost sintetizaţi incluzînd următoarele sisteme: imidă, izoimidă, imidazoli, pirazoli, oxazoli, izoxazoli, tiazoli, 1, 2, 4-triazoli, 1, 2, 3-triazoli, 1, 3, 4-oxadiazoli, 1, 2, 4-oxadiazoli, 1, 3, 4-tiadiazoli, tetrazine, benzoxazine, benztiazoli, benzimidazoli, benzoxazoli, sim. triazine, chinoxaline, chinazolindione, benzoxazinone, tetrazopiren ş.a.

Domeniul polimerilor heterociclici a fost extins în ultimul timp, cuprinzînd şi polimeri cu doi sau cu mai mulţi heterocicli, uneori în secvenţe ordonate [16]. S-au sintetizat recent şi polimeri cu alte sisteme heteroaromatice, ca polihidantoine [17], polioxazolidine [18], benzimidazolildione [19], dar neavînd caracter aromatic şi prezentînd o stabilitate termică scăzută.

În această lucrare vom lua drept criteriu de clasificare structura inelului heterociclic din lanţul principal, începînd cu studiul polimerilor cu cicluri pentaatomice şi apoi a celor cu cicluri hexaatomice.

3.3. POLIIMIDE, POLIESTERIMIDE, POLIAMIDIMIDE

Poliimidele ocupă o poziţie proeminentă printre polimerii heterociclici termostabili. Este o clasă de compuşi care, pe lîngă faptul că întruneşte cele mai bune proprietăţi mecanice, electrice şi termorezistente, a oferit şi o fericită soluţie de ordin practic problemei obţinerii polimerilor cu însuşiri superioare. Sinteza poliimidelor a marcat o cotitură în domeniul materialelor plastice destinate utilizărilor la temperaturi înalte. Ele au atins astăzi o maturitate industrială şi se găsesc în comerţ sub diferite forme, ca filme, lacuri izolante, emailuri, materiale turnante. Diferite companii străine au fabricat diverse produse, cunoscute sub denumirile comerciale de Film H, Kapton Film, Skybond 700, X.I.P. —182, polimerul A.I. ş.a. [20].

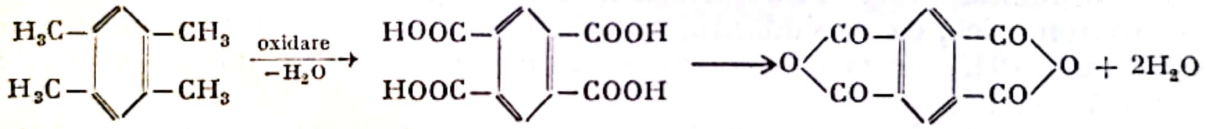
Substanţele de bază necesare preparării de poliimide sînt acizii aromatici tetracarboxilici sau tricarboxilici şi diaminele aromatice. Acizii se utilizează sub formă de anhidride, şi cea mai des folosită este dianhidrida piromelitică, obţinută prin oxidarea 1, 2, 4, 5,-tetrametilbenzenului, durenul, urmată de deshidratare. Se cunosc numeroase căi de preparare a anhidridei piromelitice :

a) prin oxidarea cărbunilor (huilă, lignit) şi a ligninei [21] cu permanganat de potasiu sau cu acid azotic la presiune şi temperatură, se formează acidul piromelitic, care se purifică prin solvire, trecere pe coloane cu schimbători de ioni, filtrare şi uscare. Acidul trece la 230° şi 80 mm/Hg în anhidrida corespunzătoare;

b) din antracen, prin hidrogenare catalitică la 350° şi 150 atm se formează octahidroantracenul, care, prin oxidare fie cu acid azotic la 160° şi 20 atm, fie prin oxidare catalitică cu V_2O_5 la 480°, trece în anhidridă piromelitică [22];

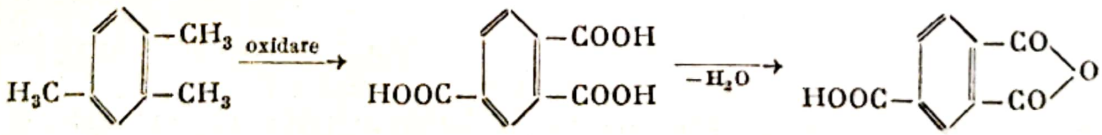
c) din *m*-xilen, prin reacţii de clormetilare [23] sau prin alchilarea xilenului [24], urmate de oxidare se obţine anhidridă piromelitică;

d) cea mai avantajoasă şi mai modernă metodă este cea bazată pe oxidarea directă a durenului în fază gazoasă cu catalizatori de oxid de vanadiu (V_2O_5) pe suport de Al_2O_3. Se pot utiliza şi alţi catalizatori [25], [26]:



duren acid piromelitic DAPM

Anhidrida trimelitică se obţine prin încălzirea acidului 1,2,4-benzentricarboxilic (acidul trimelitic), care se prepară prin oxidarea catalitică a pseudocumenului [27], [28]:



pseudocumen acid trimelitic anhidridă trimelitică

Alte dianhidride utilizate în sinteza poliamidelor sînt dianhidridele acizilor naftalen-2,3,6,7-tetracarboxilic, benzofenon-3,4,3,′4′-tetracarboxilic, difeniloxid-3,4,3′,4′-tetracarboxilic, difenilmetan-3,4,3′,4′-tetracarboxilic. Ca diamine s-au folosit următoarele combinaţii aromatice : *m*- şi *p*-fenilendiamina, 1,5-, 1,8- şi 2,7-diaminonaftalenul, 3,3′-diamino-

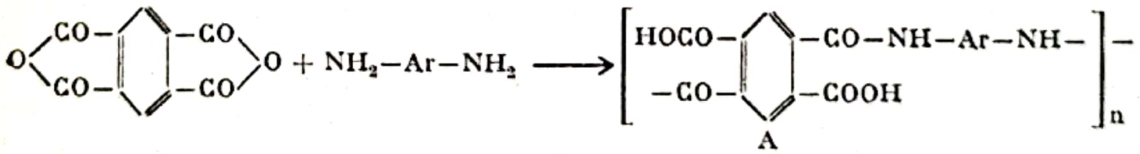
difenilul, benzidina, 4,4'-diaminodifeniloxidul, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilmetanul, 4,4'-diaminodifenilcetona ş.a.

Primele poliimide preparate şi patentate [29] au fost obţinute prin topirea sării unei diamine alifatice cu un tetraacid. După o primă reacţie la 125° mai multe ore, produsul se încălzeşte la 300°, trecînd în polimer înalt. Al doilea stadiu este posibil numai dacă polimerul este fuzibil. Din această cauză, metoda s-a putut aplica numai la poliimidele rezultate din diamine alifatice cu mai mult de şapte atomi de carbon în moleculă. Această metodă, utilizată în cazul diaminelor aromatice conduce la polimeri cu greutăţi moleculare joase. Polimerii aceştia pot fi prelucraţi numai în topitură.

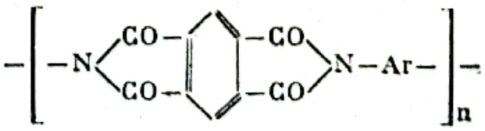
Pentru poliimidele aromatice, metoda generală de preparare constă în policondensarea dianhidridei cu diamina aromatică în solvent puternic polar, cînd se formează un poliacid amidic solubil, care poate fi convertit în poliimidă. Prin alegeri de solvenţi adecvaţi s-au obţinut şi acizi poliamici, care precipită din mediul de reacţie. Acizii poliamici pot fi conservaţi în soluţie în condiţii anhidre şi la temperaturi scăzute. S-au găsit şi condiţii de stabilizare a lor, prin adaos de baze organice [30]. De asemenea s-au încercat cu succes sinteze de poliimide avînd şi alte funcţii: amidice, esterice şi eterice. Toate aceste cercetări sînt acoperite cu patente, fiecare avînd anumite proprietăţi şi anumite aplicaţii.

Ca solvenţi au fost utilizaţi dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfoxidul (DMSO), *m*-metil-pirolidona (NMP) şi piridina (Py). Solvenţii trebuie să fie perfect anhidri, extrem de puri, iar temperatura în prima fază a reacţiei să nu depăşească 50°. O structură tipică de poliimidă constă dintr-o secvenţă regulată de cicluri aromatice unite prin legături imidice termic stabile, conform principiului că un mare grad de aromaticitate contribuie la stabilitatea termică a polimerului.

Reacţia dianhidridei piromelitice (DAPM) cu o diamină primară are loc după ecuaţia



Cînd acidul polipiromelitamic (A) este încălzit sau tratat cu un agent de deshidratare, are loc ciclizarea cu formarea poliimidei:



Procedee de condensare [31]. Metodele de condensare în soluţie au fost studiate şi clasificate astfel:

— policondensare în amestec omogen. Ambele componente reacţionează în soluţie. Ordinea de adiţie a monomerilor în cazul acesta are o mare importanţă pentru reuşita polimerizării;

— policondensarea în amestec eterogen. Dianhidrida solidă se adaugă la soluţia diaminei sau diamina solidă se adaugă la soluţia dianhidridei ori ambii se dizolvă simultan.

Metodele au condus la o policondensare rapidă a acizilor poliamici, iar produşii obţinuţi au fost caracterizaţi prin determinări de viscozitate, măsurători de spectre IR, posibilităţi de a forma filme şi proprietăţile acestor filme. Astfel s-a găsit că tetrahidrofuranul (THF) anhidru prezintă unele avantaje faţă de DMF şi DMAc deoarece conduce la formarea de polimeri intermediari liberi de solvent. S-au sintetizat şi acizi poliamici în stare solidă în absenţa solvenţilor prin încălzirea DAPM cu diamine la presiuni înalte în absenţa solventului [32].

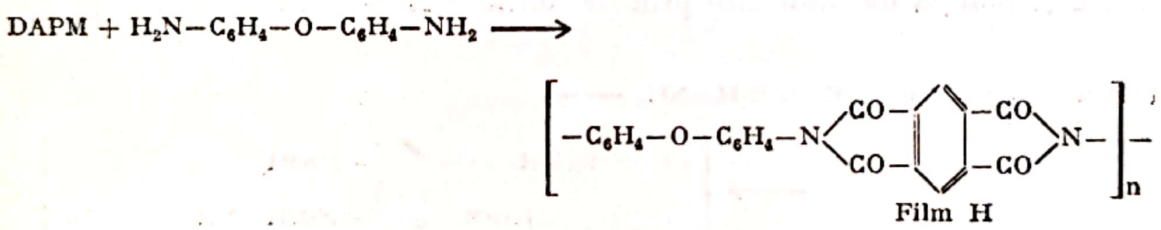
Cercetări recente au arătat că, contrar primelor lucrări, se pot sintetiza polipiromelitimide şi din sărurile unei diamine cu diesterul acidului piromelitic prin încălzire progresivă pînă la 300° [33].

Obţinerea de acizi poliamici cu greutăţi moleculare mari depinde de puritatea monomerilor, de absenţa urmelor de umiditate, de alegerea solventului şi de menţinerea temperaturii relativ coborîte. De cele mai multe ori se adaugă dianhidrida pulbere sau în suspensie la soluţia diaminei, menţinută la temperatură joasă. Adiţia diaminei la DAPM conduce la greutăţi moleculare mai mici decît în cazul invers. De asemenea se obţine un maximum de viscozitate dacă DAPM este în mic exces faţă de diamină (0,4 — 0,5 %). Concentraţia la care are loc polimerizarea influenţează şi ea asupra viscozităţii: se obţin cele mai bune viscozităţi la concentraţii cuprinse între 1 şi 10 %. Acest efect se atribuie grupelor ionice din unitatea polimerică, ionizarea fiind optimă în soluţii mai diluate.

Conversia acizilor poliamici la poliimide se poate efectua prin deshidratare termică sau chimică. S-a observat că acizii poliamici sub formă de pudre, obţinuţi prin polimerizare în THF, cer un timp mai lung de încălzire la 180° pentru a se cicliza decît soluţiile de acizi poliamici obţinuţi în DMF, care se ciclizează după 10 min de refluxare. Deci în acest caz solventul accelerează procesul. Se utilizează şi amine terţiare ca solvent convenţional [34] pentru a cataliza reacţia de imidizare. Ca agenţi chimici de deshidratare s-au folosit soluţie benzenică de anhidridă acetică şi uneori piridină.

Acizii poliamici sînt polielectroliţi solubili. În general, un mic număr de solvenţi sînt apţi de a forma adevărate soluţii de acizi poliamici. Aceşti solvenţi nu sînt dispersanţi inerţi, ei interacţionează cu acizii poliamici în diferite moduri. Cei mai favorabili prelucrării sînt DMF şi DMAc, care formează cu acizii poliamici asociaţii moleculare cu proprietăţi plastifiante; din aceste soluţii se pot turna filme clare, flexibile şi cu mare rezistenţă. Degradarea acizilor poliamici pare a fi legată de scindarea lor hidro-

litică. S-au făcut studii îndeosebi asupra acizilor obţinuţi din DAPM şi 4,4'-diaminodifeniloxid, găsindu-se $M_n = 55\,000$ şi greutatea moleculară medie gravimetrică cuprinsă între 22 500 şi 26 600 [35]. Printr-un control riguros al condiţiilor de polimerizare se pot obţine polimeri cu greutăţi moleculare mari şi cu proprietăţi mecanice şi termice excelente. Este necesar să se utilizeze o tehnică de polimerizare care să înlăture efectele hidrolizei, conducînd la acizi poliamici cu viscozităţi de 2,0—2,5 prin polimerizarea în soluţie şi viscozităţi de 0,5 — 1 prin polimerizare şi precipitare. Se recomandă utilizarea acidului poliamic îndată după preparare. Imidizarea acizilor poliamici prezintă unele probleme. Ea are loc prin încălzirea filmului de la 25—300°, cu o viteză controlată cu grijă. Dacă soluţia de acid poliamic se toarnă în strat subţire pe o suprafaţă plană şi se încălzeşte 1—2 ore la 150°, se obţin filme clare şi rezistente. Dacă stratul de soluţie este gros, filmul tinde a deveni fragil şi opac. Efectul poate fi redus dacă se înlătură solventul la temperaturi joase, de preferat sub vacuum, şi apoi se completează ciclizarea, ridicînd încet temperatura. Uneori se obţin filme clare, suple, flexibile, insolubile şi infuzibile dacă se mai încălzeşte cîteva minute la 300°. Aceste filme sînt rezistente, pierzînd mai puţin de 10% din greutate după o utilizare de 400 de ore la 325° în aer. Cele mai bune proprietăţi le prezintă poliimida obţinută prin policondensarea DAPM cu 4,4'-diaminodifeniloxidul:



Această poliimidă, cunoscută sub denumirea de Film H, a fost comercializată de Du Pont de Nemours.

Piromelitimidele au fost sintetizate şi studiate de mai multe colective [2], [3], [36]. S-au utilizat numeroase diamine aromatice şi solvenţi diferiţi. Imidizarea a fost urmărită spectroscopic, deoarece spectrele IR şi UV ale acizilor poliamici diferă esenţial de ale poliimidelor corespunzătoare. Dispare banda NH în domeniul 3,08 μ şi apare banda caracteristică imidei la 5,63 μ şi 3,85 μ.

Poliimidele obţinute au puncte de topire şi de descompunere extrem de înalte şi sînt rezistente la încălzire, la oxigen şi la radiaţii. Deoarece DAPM este recunoscută pentru stabilitatea sa termică, s-a cercetat stabilitatea poliimidelor care încorporează această unitate în funcţie de componenta aminică. Rezultatele sînt consemnate în tabela 4.

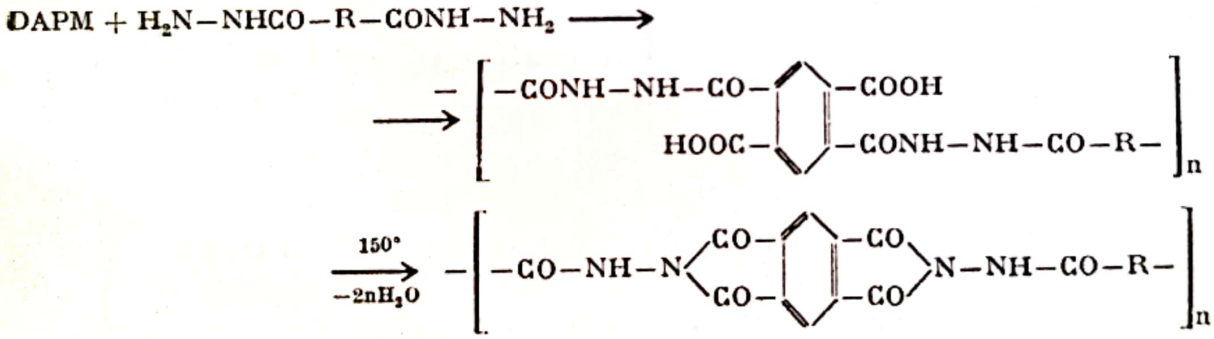
Alţi polimeri conţinînd unităţi piromelitimidice au fost sintetizaţi din DAPM şi dihidrazide în DMAc [37]. Reacţia are loc în două

Tabela 4

Proprietăţile poliimidelor [3]

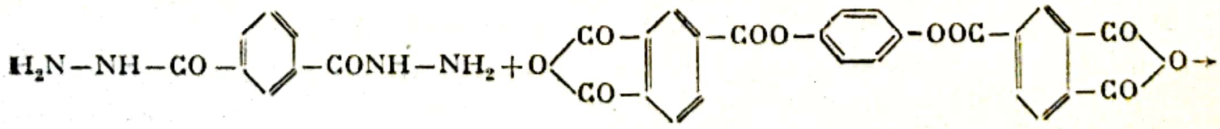
DAPM + Diaminele	Viscozitate inerentă [η]	Pierderi în greutate la 350° după			
		100 ore	200 ore	300 ore	400 ore
m-Fenilendiamina	1,19	3,3	4,3	5,0	5,6
Benzidina	3,22	2,2	3,6	5,1	6,5
4,4′-Diaminodifenileter	2,45	3,3	4,0	5,2	6,6
3,4′-Diaminodifenileter	1,31	3,4	3,8	5,1	7,2
4,4′-Diaminodifenilsulfid	1,83	4,8	5,8	6,8	7,9
4,4′-Metilendianilina	1,86	9,4	12,9	14,7	16,8
4,4′-Diaminobenzanilida	2,20	5,7	8,4	11,9	12,1
4,4′-Izopropilidendianilina	1,48	16,1	26,2	31,0	36,0
4,4′-Diaminobenzanilida	1,55	4,3	7,8	10,8	11,9
3,4′-Diaminobenzanilida	2,19	2,0	4,2	6,9	9,8
3,3′-Diaminobenzanilida	1,18	3,2	6,5	9,8	11,2
3,5-Diaminobenzanilida	1,29	—	—	—	—
Izoftal (4-aminoanilida)	1,46	6,9	9,4	14,4	20,4
N,N′-*m*-Fenilen-bis (4-aminobenz-amida)	1,48	6,0	9,2	12,5	15,6
Izoftal(3-aminoanilida)	1,48	6,8	8,1	10,5	13,2

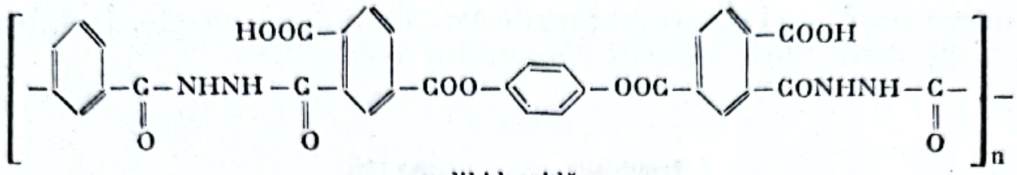
faze: deschiderea ciclului anhidridei piromelitice prin adiţia hidrazidei în DMA şi reacţia de imidizare prin deshidratarea intermediarului:



Se obţin poliimidamide cu o viscozitate de 0,5, care sînt insolubile în solvenţi organici. Viscozitatea mică se explică prin reactivitatea redusă a dihidrazidelor, care sînt mai puţin bazice decît aminele. Aceste poliimide se descompun în aer în jurul temperaturii de 380°.

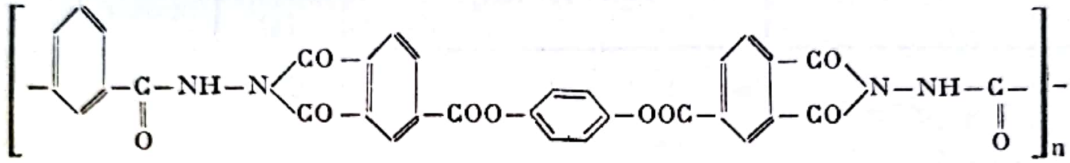
S-au sintetizat de asemenea şi poliester-hidrazide prin policondensarea unei dihidrazide cu dianhidrida trimelitică în DMF la temperatura camerei:



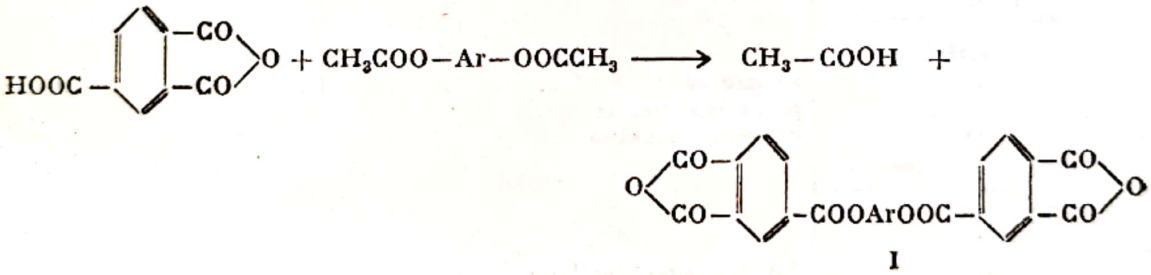


polihidrazidă

Poliester-hidrazida, printr-un tratament termic, trece în poliester-amidimidă [38]:

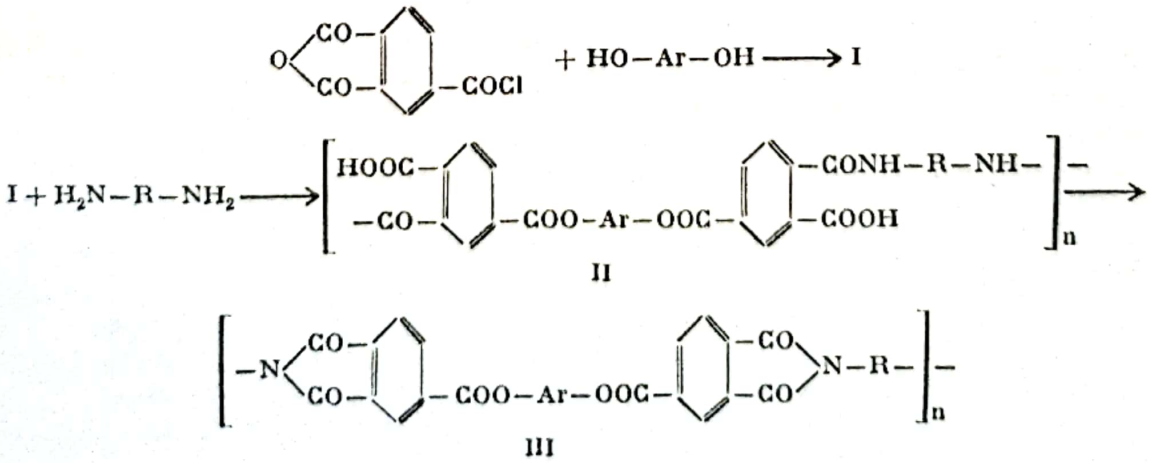


Loncrini [39] obţine bis-trimelitatdianhidride prin reacţia de acido-liză a anhidridei trimelitice (monoclorură) cu difenoli. Aceste noi biester-anhidride reacţionează cu diaminele aromatice în solvenţi polari pentru a da soluţii de acizi poliamici cu greutăţi moleculare mari. Printr-un tratament termic, aceşti precursori se transformă în poliesterimide cu proprietăţi fizice şi termice deosebite:



I

sau:



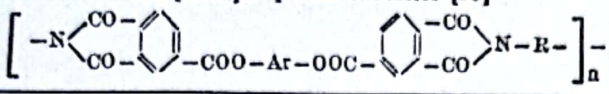
II

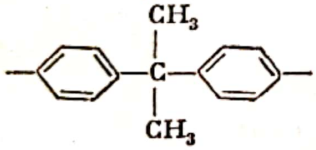
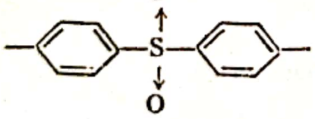
III

Polimerul rezultat (III) are legături ester şi imidă alternante. În tabela 5 sînt menţionate unele însuşiri ale acestor polimeri.

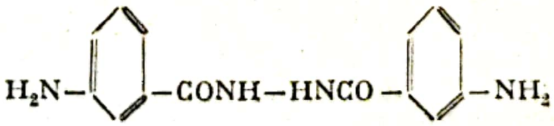
Tabela 5

Proprietăţile poliesterimidelor [38]

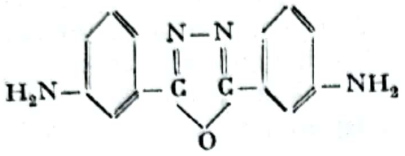


Ar	Diamina $H_2N-R-NH_2$	Viscozitate inerentă [η]	Proprietăţile filmelor	P. topire °C
	p-Fenilendiamină	2,80	flexibil	500
,,	*m*-Fenilendiamină	1,35	,,	,,
,,	3,3′-Dimetoxi-4,4′-diaminodifenil	1,04	,,	,,
,,	Benzidină	3,00	,,	,,
,,	4,4′-Diaminodifenileter	1,00	,,	,,
,,	4,4′-Diamonodifenilmetan	0,81	,,	,,
,,	4,4′-Diamonodifenilsulfonă	0,45	,,	,,
,,	4,4′-Diaminodifenileter + + benzidina 50%	0,78	,,	,,
,,	Durendiamină	0,46	sfărîmicios	,,
	4,4′-Diaminodifeniletan	0,35	flexibil	390
,,	Benzidină	0,4 41	,,	500
,,	*p*-Fenilendiamină	1,03	,,	,,
	*m*-Fenilendiamină	0,31	sfărîmicios	500
,,	4,4′-Diaminodifenileter	0,53	,,	,,
,,	4,4′-Diaminodifenilmetan	0,45	,,	,,

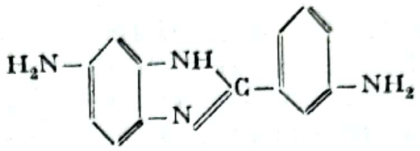
S-au obţinut şi poliimide conţinînd cicluri oxadiazolice şi benzimidazolice [40]. Pentru aceasta s-au preparat diamine primare în care ciclurile oxadiazolic şi benzimidazolic sînt preformate. Diaminele reacţionează apoi cu dianhidride pentru a da acizi poliamici, care pot fi transformaţi în copolimeri imidici prin încălzire. Singura reacţie care are loc pentru formarea polimerului este conversia cantitativă a acidului „amic" la imidă. Prin aceasta se înlătură reacţiile secundare. S-au sintetizat următoarele tipuri de diamine:



I

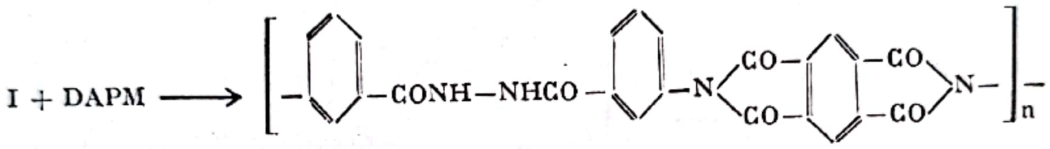


II

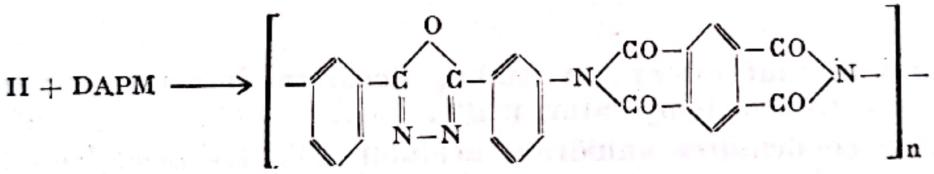


III

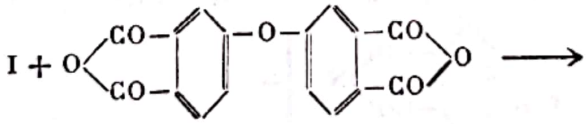
Polimerul obţinut din diamina I şi o dianhidridă în prima fază este un acid hidrazid-amic care la încălzire se imidizează complet, înainte ca legătura hidrazidică să fie convertită în oxadiazol :

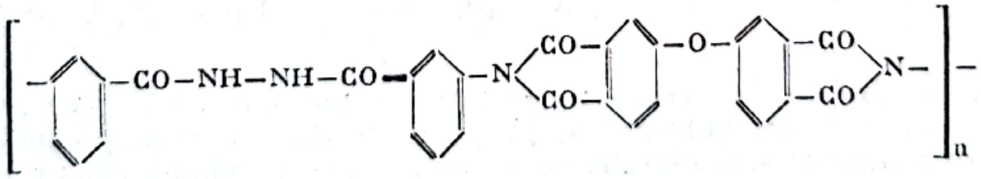


Pentru a obţine polioxadiazolimide se utilizează diamina II şi o dianhidridă :



sau





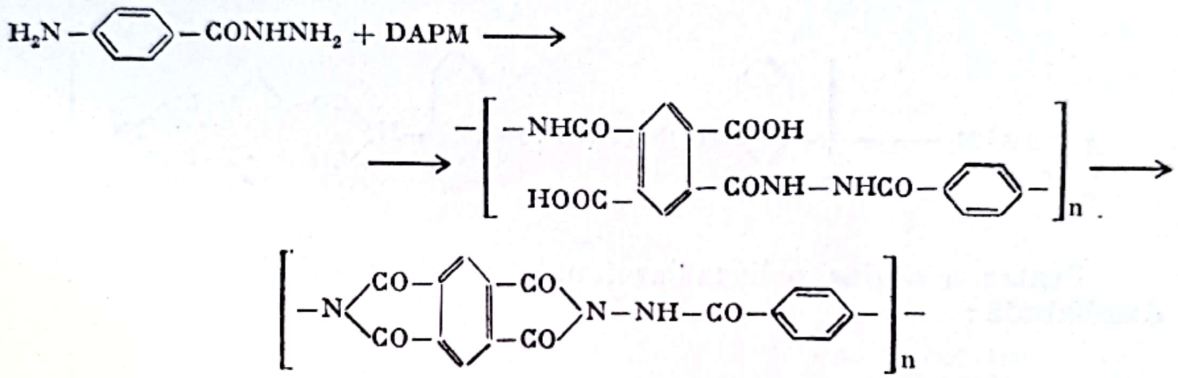
Conversia în oxadiazol este însoţită de degradare. Ea are loc la 325°, pe cînd conversia spre imidă este completă în cîteva ore la 150°.

Polimerii cu cicluri heteroaromatice şi imidice formează filme flexibile, stabile la alcalii, care pot fi utilizate ca adezivi şi pentru laminate.

Bower şi colab. [41] au preparat poliimide liniare din *m*-fenilendiamină şi dianhidrida 3, 4, 3′, 4′-benzofenontetracarboxilică, fiind modifi-

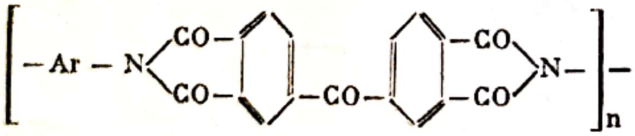
cate pentru a li se mări termostabilitatea. S-a înlocuit *m*-fenilendiamina fie cu 2,4-diaminoacetanilida, fie cu *p*-(2,4-diaminofenoxi)acetanilida şi acidul 3,5-diaminobenzoic. Într-un proces final, grupele carboxil şi acetamido se reticulează. Din aceşti polimeri s-au preparat răşini şi laminate. Ele îşi menţin proprietăţile după încălzire la 315° timp de 1 000 de ore.

Alţi polimeri înrudiţi cu aceştia sînt cei care conţin legături arilcarbonamidă-imide. Aceştia au fost sintetizaţi prin policondensarea DAPM cu 4-aminobenzhidrazida [42]:



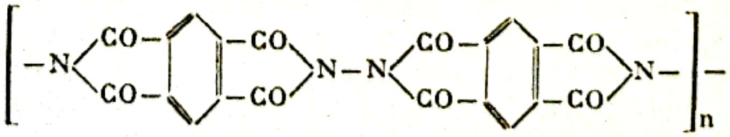
Polimerul obţinut este puţin stabil, deoarece legătura carbonamido-imidă nu rezistă la temperaturi înalte.

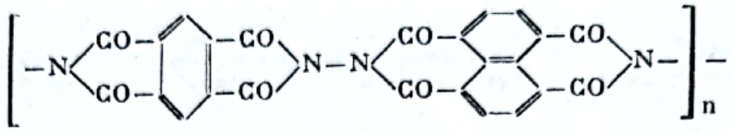
Prin condensarea anhidridei acidului 3,3′, 4,4′-benzofenontetracarboxilic cu *p*-fenilendiamina, benzidina şi bis-4-aminofeniloxidul, Adrova şi Koton [43], [44] au obţinut poliimide cu următoarea structură:

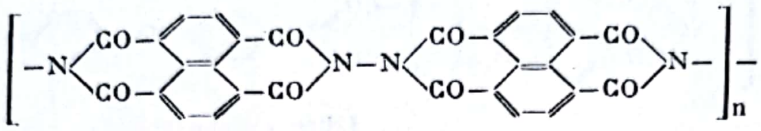


$Ar = C_6H_4$; $-C_6H_4-C_6H_4-$; $-C_6H_4-O-C_6H_4-$

De curînd s-a sintetizat un nou tip de poliimide, bazat pe reacţia N-aminoimidelor cu anhidridele [45]. N-Aminoimidele se prepară din hidrat de hidrazină şi anhidride. Diaminoimidele şi dianhidridele, prin policondensare, formează polimeri de tipul

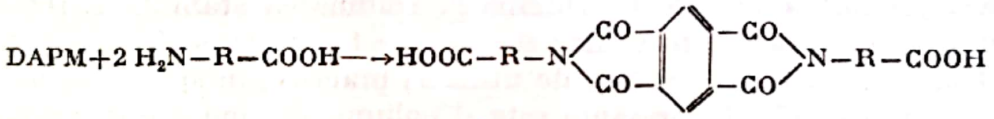




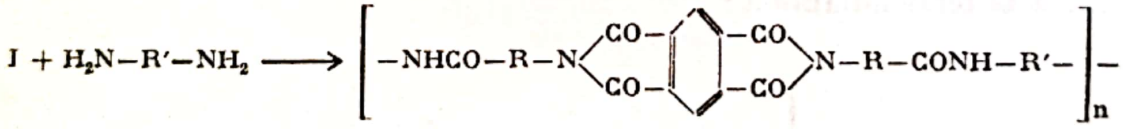


Policondensarea se efectuează la temperaturi înalte în solvenţi uzuali şi este, în general, dependentă de solubilitatea şi de reactivitatea diaminelor. Polimerii preparaţi prezintă un maxim de stabilitate termică în aer pînă la 400°, sînt insolubili în solvenţii obişnuiţi şi greu solubili în acid sulfuric concentrat. Deşi nu se colorează şi nu se carbonizează în aer pînă la 400°, ei n-au putut fi aplicaţi pentru fabricarea de filme sau de fibre.

Alţi polimeri imidici pot fi obţinuţi prin policondensarea unor acizi bibazici cu cicluri piromelitimidice preformate, cu diamine aromatice [46]. Acizii cu cicluri imidice au fost obţinuţi din DAPM şi din aminoacizi, ca glicina, acidul ε-aminocaproic şi acidul *p*-aminobenzoic:

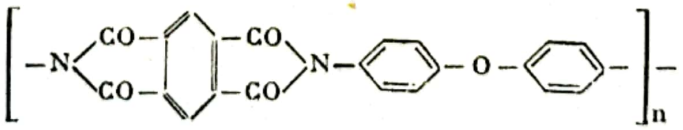


I

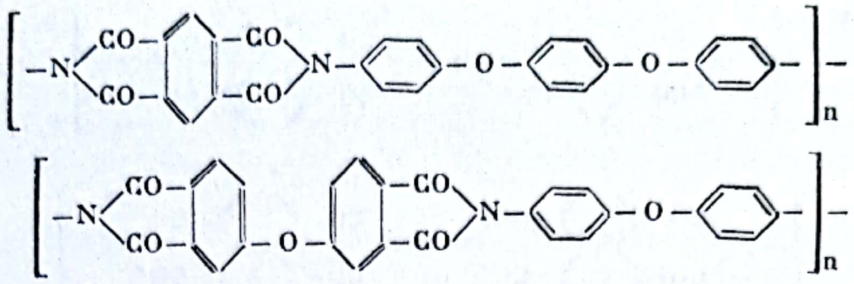


Aceste poliimidamide sînt solubile în *m*-cresol, au viscozităţi cuprinse între 0,2 şi 0,4 şi sînt foarte stabile la temperaturi ridicate, avînd o pronunţată capacitate de a forma filme.

S-au preparat poliimide cu diferite componente aminice, ca $H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2-$, sau schimbînd dianhidrida piromelitică cu dianhidrida acidului 3,3′, 4,4′-difeniloxitetracarboxilic sau utilizînd ambele componente cu legături eterice:

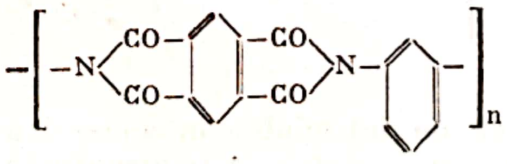


Film H



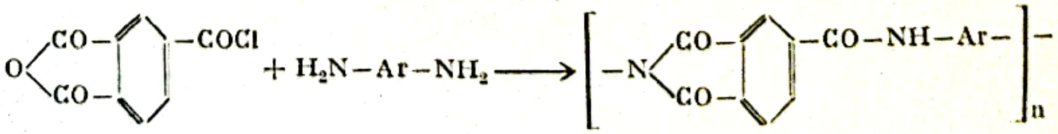
DFO

S-au mai sintetizat şi poliimide cu legături —CO—, —S—, —SO_2— între cicluri, însă cele mai bune poliimide sînt cele cu legături eterice. Astfel poliimida (DFO) la încălzire se înmoaie la 270° şi se restructurează peste 400°. Între 300 şi 400° este fluidă şi termoplastică, ceea ce permite prelucrarea sa nu numai prin presare, ci şi prin turnare. Acizii poliamici în soluţie pot forma filme prin turnare pe sticlă, care se desprind şi prin încălzire la 300° se imidizează. Se pot obţine şi pulberi din soluţii de DMF turnate în amestec de benzen şi acetonă. Masele plastice cu legături eterice prezintă proprietăţi superioare, în special stabilitate termică. Nu-şi pierd proprietăţile prin presare la 390° timp de o oră şi pot fi represate de cîteva ori. De asemenea, rezistenţa la alungire şi la rupere nu se schimbă printr-o scurtă încălzire în aer la 380°. Prin încălzire timp de 3 000 de ore la 210° în aer, greutatea rămîne neschimbată. Îmbinarea stabilităţii termice şi chimice cu proprietăţi mecanice şi electrice foarte bune fac ca poliimida DFO să aibă mari perspective de utilizări practice, în special în industria electrotehnică [47]. Interesantă este şi poliimida avînd drept componentă aminică *m*-fenilendiamina :

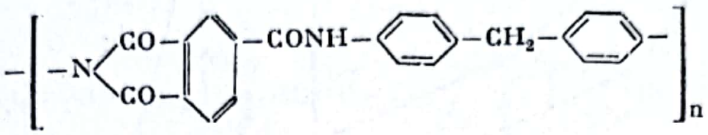


Aceasta are temperatura de înmuiere 490° şi poate fi prelucrată prin presare.

Pentru sinteza poliimidelor s-a folosit cu succes şi anhidrida trimelitică (ATM), care se condensează cu diaminele aromatice după schema



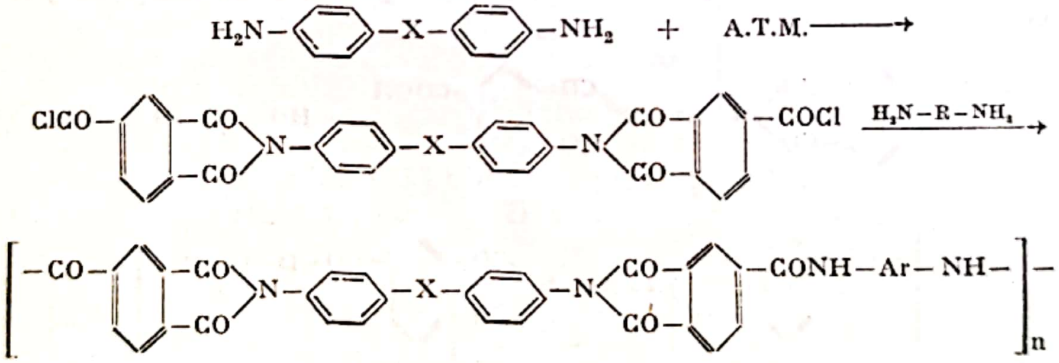
Din această clasă, poliimidamida formată din ATM şi 4,4′-diaminodifenilmetan, cunoscută sub numele de polimer A.I. [48], este un bun izolator electric:



Polimer A.I.

Wrasidlo [49] a sintetizat o serie de poliimidamide prin condensare la temperaturi joase în soluţie, plecînd din cloruri acide cu ciclul imidic preformat şi diamine aromatice cu bazicităţi variate. Procedeul acesta oferă unele avantaje asupra metodei cu acizi poliamici. Polimerul final obţinut este liniar, solubil şi are greutate moleculară mare. Soluţiile polimerilor finali sînt stabile în comparaţie cu soluţiile acizilor poliamici care depolimerizează prin hidroliză. S-au turnat filme subţiri, flexibile, care nu cer un tratament termic după turnare.

Prepararea polimerilor are loc după următoarea schemă:



S-a cercetat efectul ciclurilor imide din lanţul polimeric asupra stabilităţii sale termice, comparîndu-se o poliamidă cu o poliimidamidă şi o poliimidă (fig. 4 şi 5). Temperaturile de descompunere a acestor polimeri cresc în ordinea

amidă (410°) <imidamidă (475°) <imidă (545°).

O dependenţă similară de structură se observă şi în măsurătorile proprietăţilor dielectrice; astfel, temperatura de tranziţie sticloasă variază în ordinea

poliamidă (190°) <imidamidă (300°) <imidă (365°).

Anhidrida trimelitică a fost folosită cu succes la obţinerea de poliesterimide. Prin condensare cu diamine aromatice se formează acizi dicar-

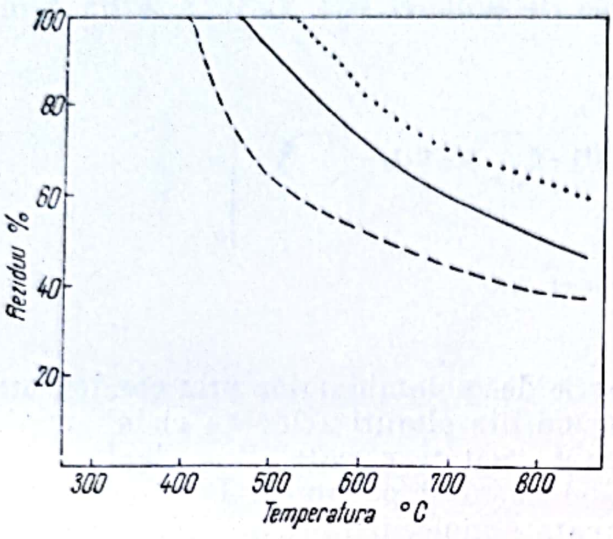


Fig. 4. — ATG la polimeri cu structuri înrudite:

— — — — poliamidă; — poliimidamidă; . . . poliimidă.

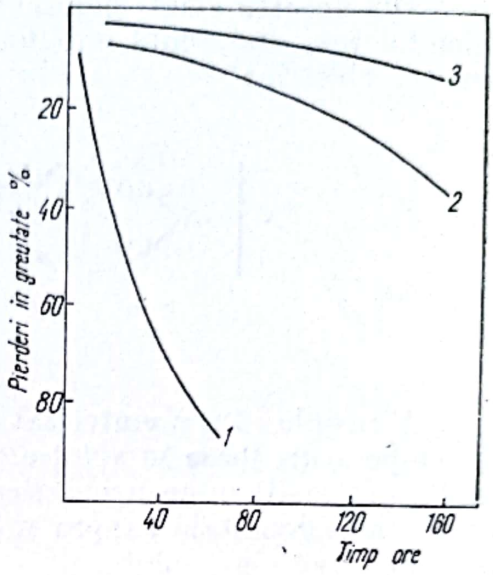
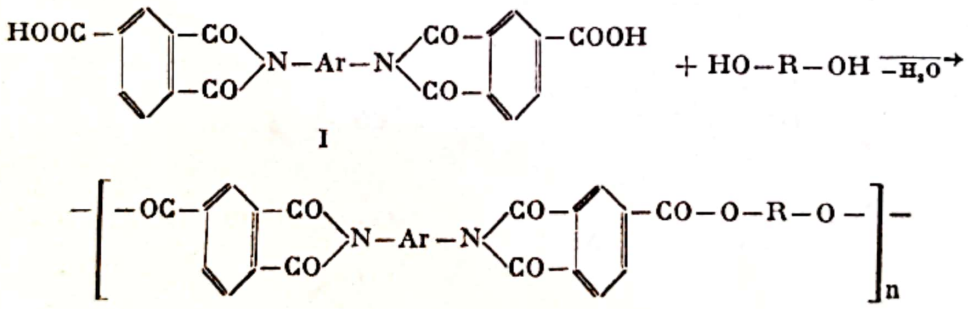


Fig. 5. — Izoterma prezentînd pierderea în greutate la polimeri înrudiţi structural, la temp. 400°, în aer:

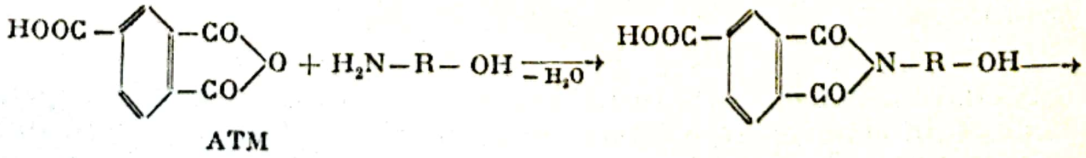
1 — poliamidă; *2* — poliimidamidă. *3* — poliimidă;

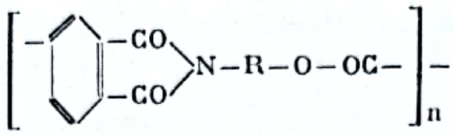
boxilici cu ciclul imidic preformat (I), care pot fi esterificaţi cu polialcooli:



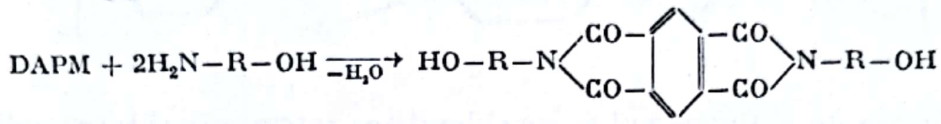
Aceste poliesterimide se utilizează ca lacuri şi emailuri pentru fire şi cabluri, asigurînd o izolare electrică la 200° timp de 25 000 de ore; pentru un timp mai scurt, temperatura poate fi urcată pînă la 380° [50].

Alte poliesterimide se formează din aminoalcooli sau aminoacizi cu anhidrida piromelitică sau trimelitică şi apoi imidoalcoolul sau amidoacidul obţinut reacţionează fie între ei, fie cu alţi acizi sau alţi dioli [9]:

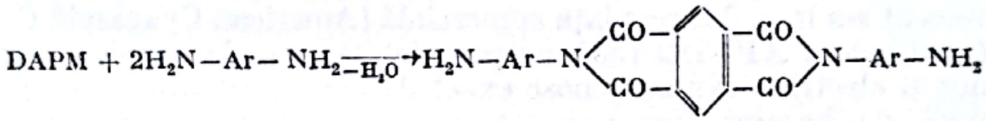




sau

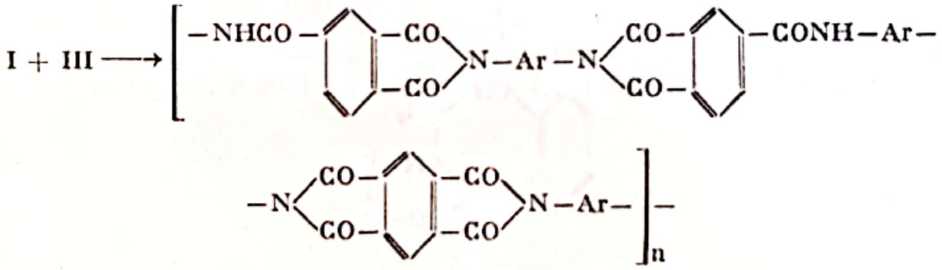


II

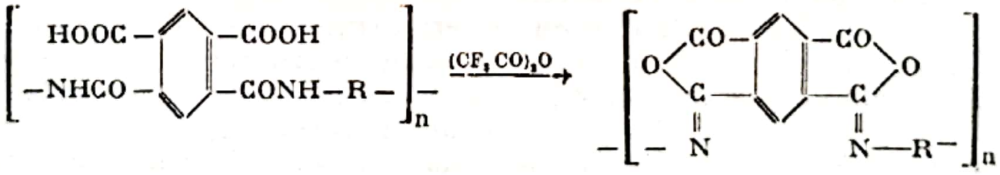


III

sau diacizii I pot fi condensaţi cu diaminele III:

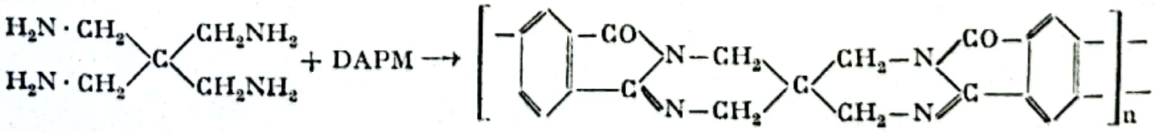


Se cunosc şi poliizoimide [51] obţinute prin deshidratarea acizilor poliamici cu diferiţi reactivi, cum ar fi anhidrida trifluoracetică:

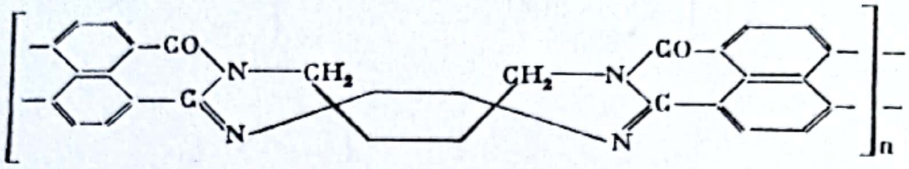


Poliizoimidele, printr-un tratament termic, pot fi trecute din nou în poliimide normale.

Un alt tip de poliimide, recent sintetizate, sînt spiropoliimidele, care se caracterizează prin existenţa unui atom de carbon spiranic în lanţul principal [52]:

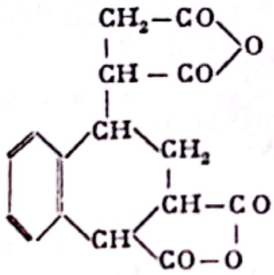


O altă poliimidă cu structură spiranică este şi următoarea :



Acest nou tip de polimeri pot fi consideraţi ca intermediari între polimerii liniari şi cei scalari.

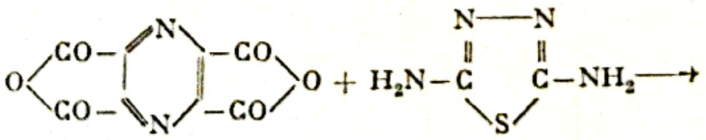
Recent s-a introdus pe piaţa comercială (American Cyanamid Comp.) o nouă poliimidă, XPI-182 [53], cu proprietăţi speciale chimice, termice, mecanice şi electrice. Nu se cunosc exact datele referitoare la compoziţia sa chimică, dar se presupune că este preparată dintr-o diamină aromatică şi următoarea dianhidridă :



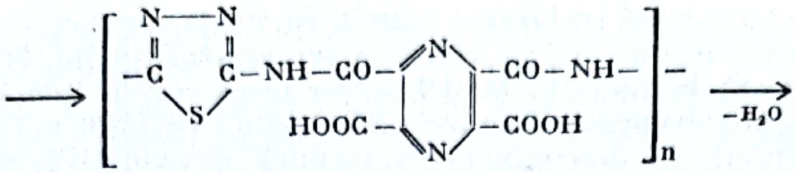
Această anhidridă a fost obţinută printr-o reacţie Diels-Alder din anhidrida maleică şi stiren la 30—150°. Reacţia a fost condusă în atmosferă de bioxid de azot, care inhibă homopolimerizarea stirenului şi copolimerizarea anhidridei maleice cu stirenul.

Poliimida XPI—182 este un material transparent, de culoarea chihlimbarului, rezistă 100 ore la 246° şi îşi menţine proprietăţile electrice pînă la 205°. Diferă de alte poliimide prin aceea că poate fi prelucrată în forma finală, nu ca prepolimer, deci se evită formarea compuşilor volatili în timpul prelucrării. O caracteristică esenţială este solubilitatea sa în unii solvenţi, cum ar fi DMAc.

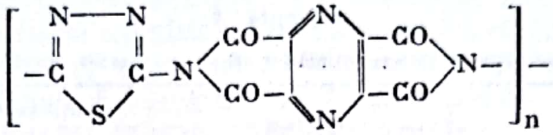
Hirsch [54] obţine o poliimidă nouă (PI), termostabilă, prin reacţia dianhidridei acidului pirazintetracarboxilic (DAPT) cu 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazol (DATD) în mediu de NMP, conform reacţiei



DAPT DATD



acid poliamic



PI

Această sinteză este o urmare a unei lucrări anterioare [55], prin care autorul a arătat că atomul de hidrogen aromatic, considerat obişnuit ca nereactiv, poate fi surprinzător de labil şi poate participa la degradarea extensivă şi la reacţii de reticulare chiar în mediu inert. Scopul sintezei de mai sus a fost obţinerea unui polimer organic, în a cărui structură lipsesc atomii de hidrogen.

Într-adevăr, stabilitatea termică a acestei poliimide este ridicată şi curbele ATG obţinute atît în aer, cît şi în azot se suprapun pînă la 600° (fig. 6).

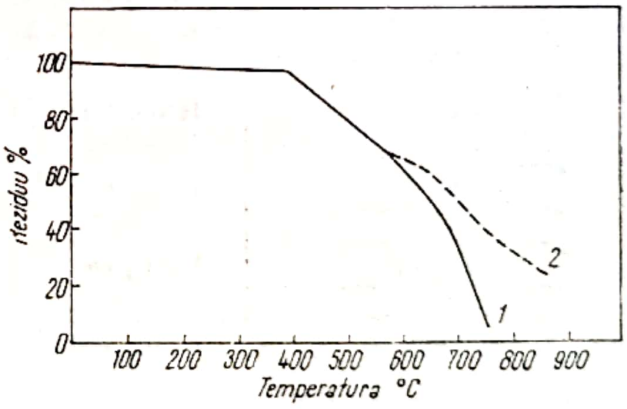


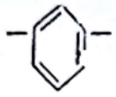
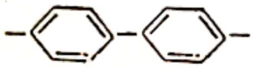
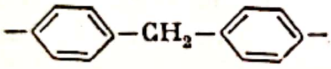
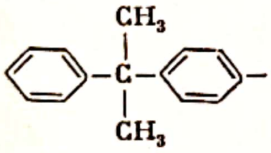
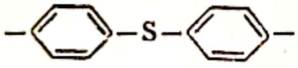
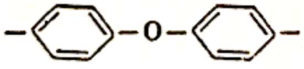
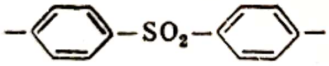
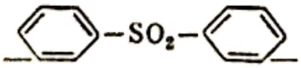
Fig. 6. — ATG la poliimida Hirsch (PI).

Proprietăţile poliimidelor. Poliimidele sînt substanţe solide, colorate, ale căror culori depind de structura diaminei conţinută în lanţul polimeric. Astfel, cea din (DAPM) şi bis-4-diaminofeniloxid este galbenă, cea din bis-4-aminofenilsulfură e roşie şi cea din sulfonă aproape incoloră. În general, poliimidele sînt insolubile, cu excepţia celor alifatice, care se dizolvă în solvenţi ca *m*-cresol. Poliimidele aromatice sînt solubile în acid sulfuric concentrat şi în acid azotic, ceea ce permite măsurarea viscozităţii, însă polimerii în soluţie se degradează cu timpul; alţi solvenţi utilizaţi sînt $SbCl_3$ singură sau în amestec cu $AsCl_3$.

Poliimidele au o bună stabilitate hidrolitică, unele sînt inițial cristaline, iar altele devin cristaline prin călire la temperaturi înalte. Prezintă o rezistență marcată la radiații, la deformări mecanice, la temperaturi ridicate și la atacul solvenților. Analizele ATG arată că piromelitimidele aromatice sînt stabile la descompunerea termică și oxidativă, această stabilitate fiind afectată de structura diaminei componente (vezi tabela 6).

Tabela 6

Proprietățile polipiromelitimidelor (R = componenta diaminică) [2]

R	Solubilitate	Stabilitate termică în aer	
		275°	300°
	H_2SO_4 conc.	>1 an	>1 lună
	H_2SO_4 conc.	>1 an	
	HNO_3 fum.	—	1 lună
	H_2SO_4 conc.		7—10 zile
	H_2SO_4 conc.		15—20 de zile
	HNO_3 fum.	10—12 luni	6 săptămîni
	HNO_3 fum.	>1 an	>1 lună
	H_2SO_4 conc.	—	>1 lună
	H_2SO_4 conc.	—	>1 lună

Poliimidele aromatice se descompun peste 500° în vacuum sau în atmosferă inertă [2], [36]; peste această temperatură urmează o creștere a pierderii în greutate pînă la 35% din greutatea inițială; cele alifatice rezistă pînă la 370°. Dintre acestea, cele cu mai puțin de 7 atomi de carbon în lanț se degradează și sub punctul de topire. Poliimidele aromatice obținute din diamine unite în poziția *para* au temperatura de descompunere mai înaltă decît cele cu diamine legate în *meta*. Descompunerea termică a grupelor CH_2 din lanțul principal sau CH_3 din catena laterală are loc între 200 și 300° în aer. Legătura eterică între nucleele aromatice conferă o stabilitate excelentă la degradarea termică și oxidativă. Stabilitatea

termică a poliimidelor a fost cercetată în vacuum, aer, heliu, oxigen, carbon şi oxigen marcat [56].

S-a cercetat efectul oxidării pe termen lung (3—6 luni) la 200—300° pe diferite răşini poliimidice. Produsul principal în degradare în toate cazurile a fost CO_2 în cantităţi crescînde, în funcţie de timp şi de temperatură [57].

În afară de stabilitate termică caracteristică, poliimidele au proprietăţi mecanice şi electrice excelente. Filmele sînt tari şi reţin proprietăţile mecanice la temperaturi extrem de înalte. De asemenea proprietăţile electrice sînt deosebite. Au o mare forţă dielectrică, rezistivitate înaltă şi un factor de disipaţie coborît. De o mare importanţă este reţinerea tăriei şi a rezistenţei la temperaturi criogenice, poliimidele îşi menţin integritatea mecanică de la —269° pînă la peste 500°.

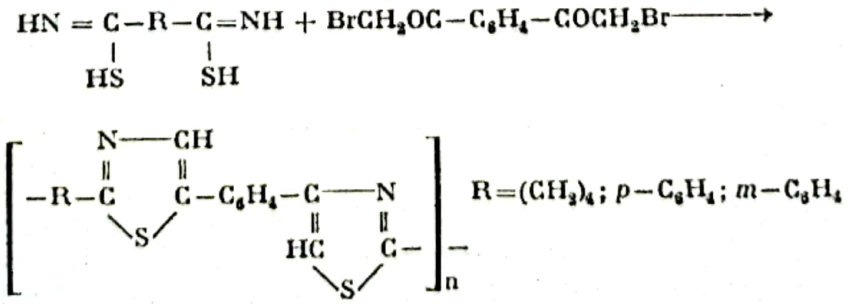
Proprietăţile mecanice şi electrice se menţin la piromelitimide şi după o expunere la o sursă de electroni de înaltă energie, 10 000 Mrads, într-un generator Van de Graaff, în care un film polistirenic devine sfărîmicios la 500—600 Mrads. De asemenea rezistă la o expunere de neutroni la 175° timp de 40 de zile [58].

3.4. POLITIAZOLI

Tiazolul este un ciclu heteroaromatic mai rezistent la substituţiile electrofile decît benzenul [59] şi are o bună stabilitate termică. De asemenea este foarte rezistent la tratarea cu acizi şi baze şi nu este atacat de agenţii oxidanţi [61]. Aceste proprietăţi au stimulat cercetările pentru obţinerea de politiazoli termostabili.

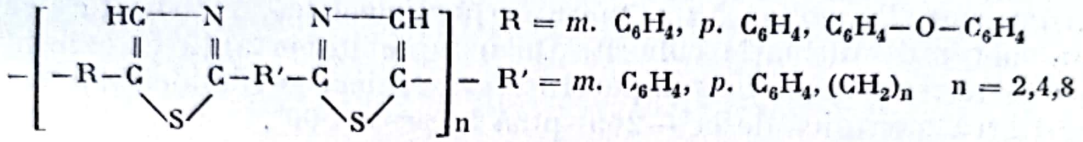
Erlenmeyer [60] a studiat reacţiile ditioamidelor cu bis-α-halocetone, conducînd la politiazoli, dar polimerii obţinuţi nu au fost caracterizaţi.

Marvel şi Mulvaney [62] obţin politiazoli aplicînd sinteza Erlenmeyer. Prin condensarea ditioimidelor alifatice sau aromatice cu *p*-bis-(bromoacetil)benzen în solvenţi ca DMAc şi DMF la refluxare, se obţin politiazoli conform schemei



Polimerii conţinînd segmente alifatice sînt solubili în acid formic şi pot forma filme, care se degradează între 350 şi 400°. Polimerii complet aromatici sînt galbeni şi solubili numai în acid sulfuric şi acid trifluoracetic. Au greutăţi moleculare cuprinse între 5 300 şi 5 400 şi pierd 4,2% din greutate după o încălzire de 24 de ore la 300°.

Urmînd aceeaşi cale, Sheehan şi colab. [63] prepară o serie de politiazoli de acelaşi tip, arătînd că solubilităţile, greutăţile moleculare şi stabilitatea termică depind de natura lui R şi R′:



Polimerii cu lanţ alifatic sînt mai flexibili, se topesc în domeniul de temperatură 164—265°, au viscozităţi 5,83 şi pot forma filme care nu sînt stabile. Cei aromatici au stabilitate termică mare şi greutăţi moleculare mici, sînt puţin solubili şi formează fibre fragile.

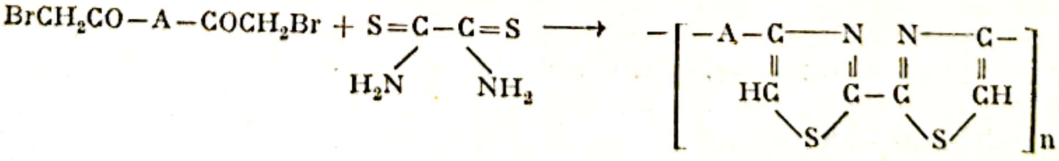
Din examinarea structurii şi a proprietăţilor polimerilor tiazolici se constată că proprietăţile sînt dependente în primul rînd de flexibilitatea lanţului polimeric: flexibilitatea mare este corelată cu greutăţi moleculare mari şi cu uşurinţa de a forma fibre, iar solubilitatea mărită este legată de punctul de topire scăzut.

Craven şi Fischer [64] obţin politiazoli cu o constantă dielectrică mare, care sînt buni izolatori electrici.

O descriere a politiazolilor capabili de a forma filme şi fibre este cuprinsă în lucrarea lui Russo [65].

3.4.1. POLIBITIAZOLI

Policondensarea ditiooxamidei cu cetone aromatice bromometilate bifuncţionale a condus la o serie de poli-4,4′-diaril-2,2′-bitiazoli [66]:

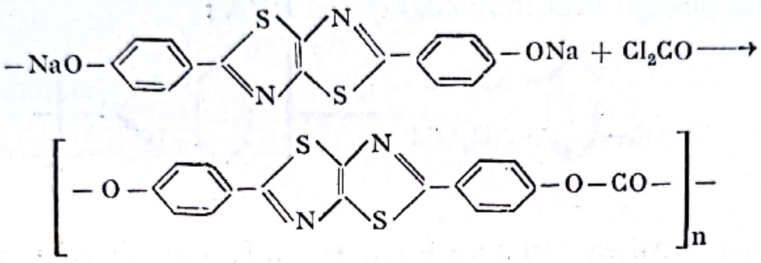


Polimerii sînt cristalini, insolubili şi infuzibili, avînd o greutate moleculară ridicată. Schimbări structurale controlate în interiorul unităţii polimerului permit modificarea proprietăţilor macroscopice ale politiazo-

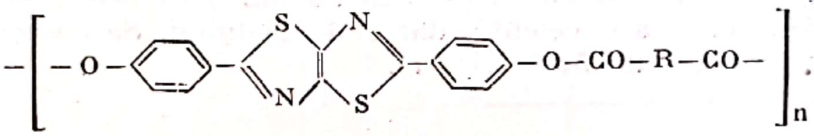
lilor. Aceştia au o stabilitate termică neobişnuit de mare. ATG arată pierderi în greutate între 500 şi 700° : 20 % la 585° şi 50 % la 900° în azot.

S-au sintetizat şi polimeri conţinînd unitatea 2,5-difenil-5,4-tiazolo-tiazolică [67]. Din fenolul 2,5-bis-(hidroxifenil)-tiazolo-tiazol şi fosgen, prin policondensare interfacială, s-au preparat policarbonaţi conţinînd cicluri tiazolo-tiazolice.

În loc de fosgen se pot utiliza şi bis-cloroformiaţi ai glicolilor alchilici; ca solvenţi s-au folosit HMP, tetracloretan, diclormetilen :



Din acelaşi difenol cu dicloruri acide se obţin poliesteri de forma

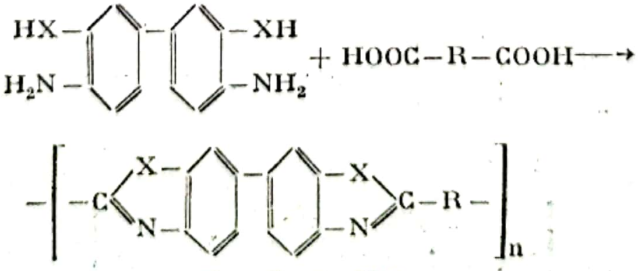


În aceşti polimeri, grupele fenil sînt despărţite prin două cicluri de cîte 5 membri condensate. Aceste grupări conferă polimerului rigiditate şi liniaritate. Gradele de cristalinitate variază de la valori joase la valori înalte în funcţie de substituenţii nucleului fenilic. Solubilitatea acestor poliesteri este apreciabilă cu toată cristalinitatea lor ridicată.

2-Vinilmercaptobenztiazolul a fost polimerizat sub acţiunea catalizatorilor azo. El copolimerizează cu stiren, acrilonitril şi metacrilat [68].

3.4.2. POLIBENZTIAZOLI

S-au preparat polibenztiazoli complet aromatici prin polimerizarea bis-o-mercaptoaminelor aromatice cu acizii aromatici dicarboxilici [69]. Ca mediu de reacţie s-au utilizat PPA şi N, N-dietilanilina (DEA) :



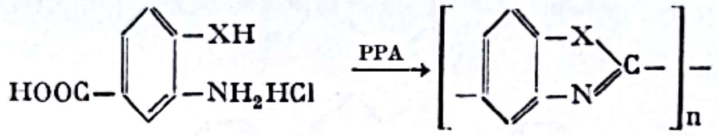
X = O, S, NH

R = *m*-C_6H_4, *p*-C_6H_4, $(CH_2)_n$

Polimerii polibenztiazolici în care X = S şi R = aril suferă pierderi în greutate foarte mici cînd sînt încălziţi pînă la 450°, cei cu resturi alifatice în moleculă se descompun în jur de 300°.

Prin homopolimerizarea acidului 3-mercapto-4-aminobenzoic sau a esterului său, Kiprianov [70] prepară de asemenea polibenztiazoli, însă în acest caz se întîmpină greutăţi datorită descompunerii care are loc în timpul condensării.

Iwakura [71] prepară poli (2,6-benztiazoli) prin homopolimerizarea derivaţilor 4-mercapto-aminobenzoici în PPA:



X = S, O, NH

Monomerii utilizaţi în aceste reacţii au fost acizii 3,4-diaminobenzoic, 3-amino-4-hidroxibenzoic, 4-amino-3-mercaptobenzoic formînd polibenzimidazoli, polibenzoxazoli şi polibenztiazoli. Toţi aceşti polimeri arată o stabilitate termică excelentă, dar sînt insolubili. Se descompun în aer peste temperatura de 500° (fig. 7).

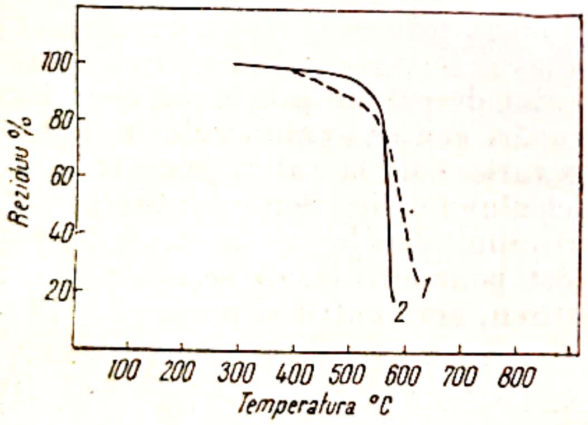
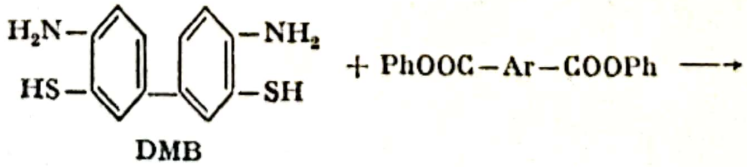
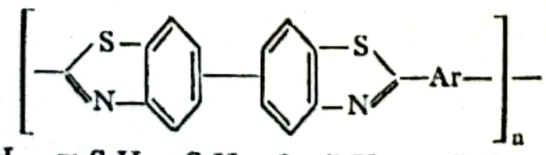


Fig. 7. — ATG la *1*- poli-2,6-benztiazol; *2*- poli-2,6-benzoxazol.

Polibenztiazolii complet aromatici au fost studiaţi şi de Hergenrother şi colab. [72]. Prin policondensarea 3,3′-dimercaptobenzidinei (DMB) cu acizi aromatici dicarboxilici în mediu de PPA sau dietilanilină, se obţin polimeri după schema





Ar = p-C_6H_4, m-C_6H_4, $C_6H_4-O-C_6H_4$, $-C_6H_4-CO-C_6H_4-$

Cînd condensarea se efectuează în DEA, se formează un prepolimer, care este apoi încălzit la 400° o oră în vacuum, în atmosferă de argon. Cînd se lucrează în PPA, se încălzeşte de la început la temperatură ridicată (240°). Mersul reacţiei este urmărit prin spectre IR. Polibenztiazolii sînt extrem de stabili în condiţii oxidative pînă la 600°. Sînt solubili în acid sulfuric. Tabela 7 însumează proprietăţile polibenztiazolilor.

Tabela 7

Polibenztiazoli din 3,3'-dimercaptobenzidinclorhidrat [72]

Reactantul carboxilic	Mediu	Culoarea	Viscozitate inerentă [η]	ATG pierderi %	
				538°	593°
$C_6H_5O_2C-C_6H_4-CO_2C_6H_5$	DEA	galben	0,48	2,0	4,0
$NC-C_6H_4-CN$	DEA	,,	0,30	2,4	7,3
$C_6H_5O_2C-C_6H_4-O-C_6H_4-CO_2C_6H_5$	DEA	verde	0,50	2,1	4,8
$C_6H_5O_2C-C_6H_4-O-C_6H_4-CO_2C_6H_5$	DEA	brun	insolubil	3,1	6,9
$HO_2C-C_6H_4-CO_2H$	PPA	galben	1,51	0,0	0,0
$H_2NOC-C_6H_4-CONH_2$	PPA	,,	0,49	0,0	1,0
$HO_2C-C_6H_4-O-C_6H_4-CO_2H$	PPA	verde-deschis	0,62	1,8	3,6
$CH_3O_2C-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4-CO_2CH_3$	PPA	oranj	0,36	3,9	8,8

S-a cercetat în mod deosebit reacţia DMB cu clorura acidului izoftalic, care are loc în două faze [73]. Se separă doi prepolimeri diferiţi: o poliamidă şi un poliester, după condiţiile experimentale. Prepolimerii sînt, în general, solubili în *m*-cresol, DMF, DMAc, acid formic şi formează filme transparente şi flexibile din soluţii. Prepolimerii au greutăţi moleculare mari şi prin ciclodeshidratare termică trec în polimeri insolubili.

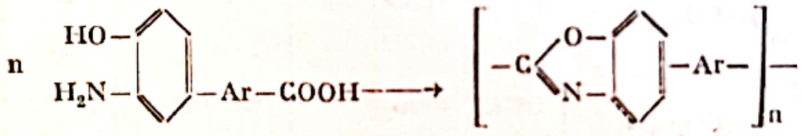
Aceiaşi autori [74] prepară polibenztiazoli prin homopolimerizarea derivaţilor mercaptoaminobenzoici în topitură sau în PPA. Polimerii

obţinuţi prin topire în argon la 250° au greutate moleculară relativ mică; în PPA se obţin polimeri cu greutăţi moleculare mai mari, a căror descompunere în aer începe în jur de 560° şi în heliu la 650°.

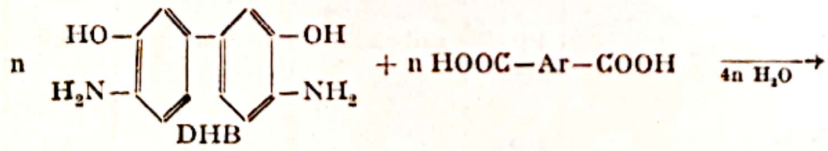
3.5. POLIBENZOXAZOLI

Interesul pentru polimerii termostabili a generat un mare număr de lucrări, privind sinteza de noi sisteme aromatice şi heteroaromatice. Polibenztiazolii (PBT) şi polibenzoxazolii (PBO) sînt printre cei mai stabili poliazoli [75]. Una dintre cele mai avantajoase căi pentru sinteza unor astfel de polimeri este metoda policondensării. Se ştie că benzoxazolul se formează prin condensarea unui acid cu un *o*-aminofenol [76]. Extinderea acestei reacţii la produşi bifuncţionali a condus la PBO. Primii polibenzoxazoli au fost obţinuţi de Brinker şi Robinson [77] şi sînt descrişi în patente.

Există două tipuri de PBO: unii obţinuţi din homomonomeri prin policondensare (schema 1) şi alţii preparaţi prin reacţia bis-*o*-aminofenolilor cu acizii dicarboxilici (schema 2):

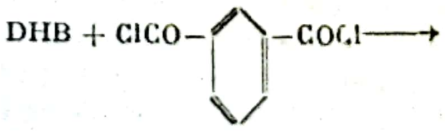


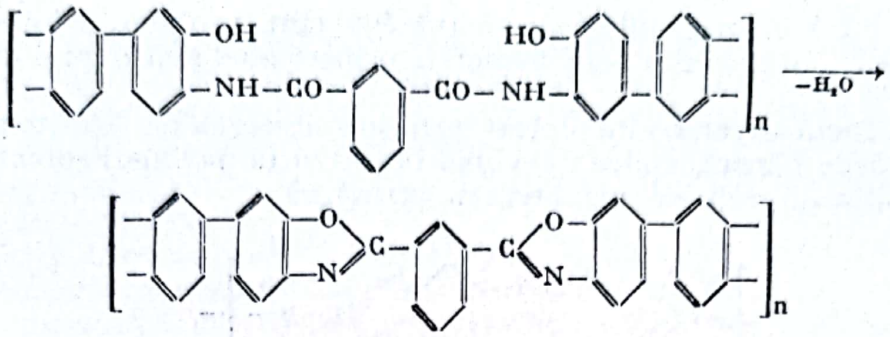
(1)



(2)

Astfel Kubota şi colab. [78], plecînd de la 3,3′-dihidroxibenzidina (DHB) şi diclorura acidului izoftalic, obţin poli-6,6′-benzoxazoli prin policondensare în PPA. Polimerii, deşi prezintă o stabilitate termică pînă la 500°, nu pot fi prelucraţi din cauza insolubilităţii lor. Iakubovici şi colab. [79] obţin aceiaşi polimeri, efectuînd o policondensare în soluţie în două faze:





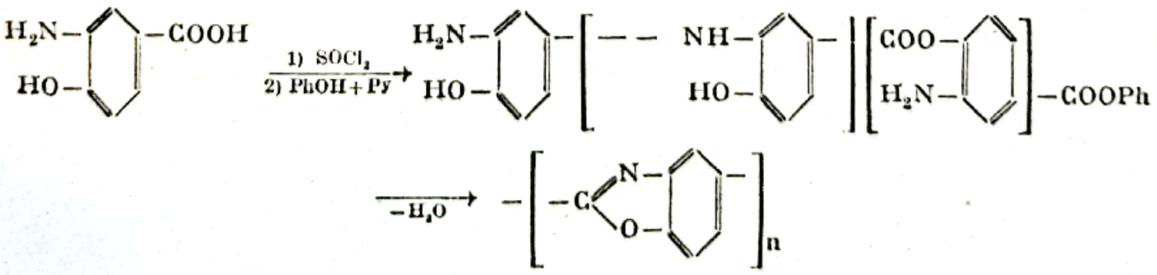
Moyer şi colab. [80] polimerizează DHB cu esterii fenilici ai acizilor izoftalic, tereftalic şi cloroizoftalic, obţinînd o serie de PBO cu stabilităţi termice înalte. Polimerizarea în topitură conduce la polimeri infuzibili şi insolubili, cristalini, cu viscozitate cuprinsă între 0,2 şi 1,04 şi cu stabilitate similară cu a polibenzimidazolilor (PBI). Stabilitatea termică a PBO a fost determinată prin ATG. Rezultatele sînt date în tabela 8.

Tabela 8

Polibenzoxazoli, pierderi în greutate la încălzire [80]

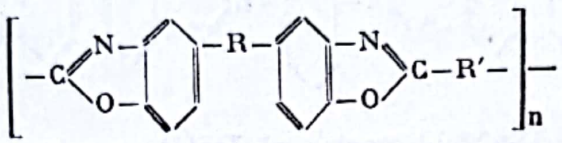
Polimer	Viscozitate inerentă [η]	Atm.	Pierderi în greutate % după o oră de încălzire la °C				
			400	450	500	550	total
Poli-2,5-benzoxazol	1,04	azot	2,0	1,1	0,4	1,1	4,6
Poli-2,5-benzoxazol	0,71	,,	1,0	0	1,9	0,6	3,5
Poli-2,5-benzoxazol	0,71	aer	2,6	3,1	3,7	10,7	20,1
Poli-2,5-benzoxazol	0,33	azot	2,3	1,2	—	0,1	3,6
Poli-2,5-benzoxazol	0,33	aer	2,8	—	5,7	4,0	12,6
Poli-2,6-benzoxazol	0,32	azot	5,4	2,2	—	4,6	12,2
Poli-2,2′-(*m*-fenilen)-6,6′-bibenzoxazol	0,22	,,	8,6	1,7	1,5	0,1	11,9
Poli-2,2′-(*p*-fenilen)-6,6′-bibenzoxazol	0,28	,,	1	8,7	1,0	1,9	11,6
Poli-2,2′-(5-cloro-1,3-fenilen)-6,6′-bibenzoxazol	0,25	,,	5,2	—	5,1	0,7	11,0

Stabilitatea lor chimică este foarte bună, polimerii fiind descompuşi numai prin fierbere cu sodă caustică sau cu acid azotic. Aceiaşi autori studiază şi homopolimerizarea acizilor aminohidroxibenzoici. Se formează intermediari, care prin încălzire la 250—300° trec în PBO cu greutăţi moleculare înalte :



Poli-2,5-benzoxazolul şi izomerul 2,6 sînt complet neinflamabili pe cînd PBO obţinuţi din comonomeri ard încet cînd sînt expuşi direct la flacără.

S-au făcut diverse alte sinteze prin introducerea de diferite grupări între unităţile benzoxazolice în scopul obţinerii de polimeri solubili [81]. Aceşti polioxadiazoli au următoarea structură:

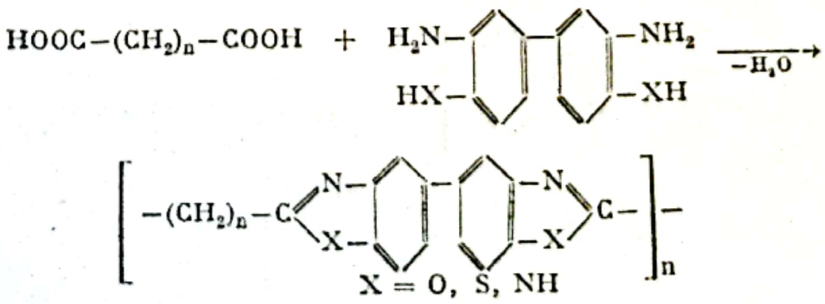


R = — $C(CH_3)_2$, — $C(Ph)_2$

R′= —$(CH_2)_n$, *m*- şi *p*-C_6H_4,—C_6H_4—C_6H_4—, C_6H_4—O—C_6H_4

Iwakura şi colab. [69] prepară PBO cu greutăţi moleculare mari prin policondensarea în soluţie a 3,3′-dihidroxibenzidinei sau 3,3′ diamino-4,4'-dihidroxidifenilului cu acizi alifatici şi cu acizi aromatici în PPA. Polimerii sînt insolubili în solvenţi organici, nu se topesc şi nu se aprind, arătînd o stabilitate excelentă în aer. Analogii alifatici se topesc în jur de 250°. Stabilitatea hidrolitică a PBO este mai slabă decît a PBI. Aceiaşi autori [71] fac un studiu interesant asupra stabilităţii termice la polibenzazoli diferiţi. Ei prepară polibenzoxazoli cu greutăţi moleculare mari prin autocondensarea acizilor 3,4-diaminobenzoic, 2-amino-4-hidroxibenzoic şi 4-amino-3-hidroxibenzoic în soluţie de PPA. Polimerii arată o stabilitate termică excelentă, dar sînt insolubili. PBO nu se topesc pînă la temperatura de 450°, arătînd pierderi minore în greutate pînă la 500°. Acelaşi grup de cercetători [82] au preparat PBO şi PBI cu structuri aliciclice: ciclohexan, ciclopropan şi spiro (3 :3) heptan, prin policondensarea în soluţie de PPA a 3,3′-diaminobenzidinei şi 3,3′-dihidroxibenzidinei cu acizii dicarboxilici respectivi. Polimerii aliciclici au o solubilitate mai mare decît cei aromatici şi pot forma filme din soluţie de *m*-cresol. Stabilitatea lor termică se situează între cea a PBO aromatici şi PBO alifatici.

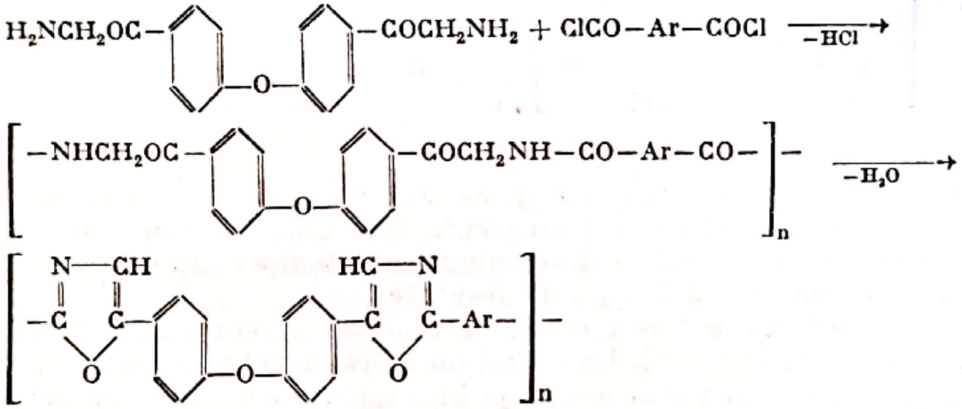
Trischler şi colab. [83] prepară PBO, PBI, PBT alifatici prin trei metode diferite: în PPA, prin topire şi în soluţie cu formarea unui precursor amidic. Metoda prin topitură a fost găsită cea mai satisfăcătoare:



Polimerii heterociclici alifatici au stabilitate termică bună, prezintă rezistență la hidroliza alcalină, o temperatură de tranziție sticloasă ridicată și un mare grad de flexibilitate. Singura clasă de polimeri cu o oarecare solubilitate din aceste serii sînt PBI. Din acești polimeri s-au turnat filme, extrem de flexibile atît la temperatura obișnuită, cît și la temperaturi criogenice. Filmele nu se hidrolizează în alcalii și rezistă în mediu oxidant la degradări.

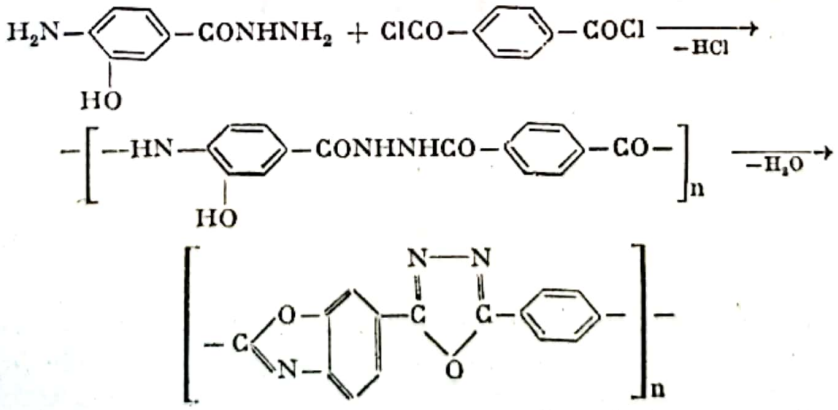
Alți polibenzoxazoli cu stabilitate termică înaltă au fost sintetizați prin autocondensarea 3-amino-4-hidroxi-benzonitrilului [84].

O variantă a procedeului de preparare a PBO este policondensarea interfacială a 4,4'-bis- (-aminoacetildifenil) oxidului cu cloruri acide aromatice. În prima fază se formează un intermediar poliamidic solubil, care este supus unui tratament termic ulterior, pentru ciclizarea la polifenilenoxazoli [85]:



S-a făcut și un studiu cinetic asupra ciclodeshidratării termice a poli(*o*-oxamidelor) în PBO [86].

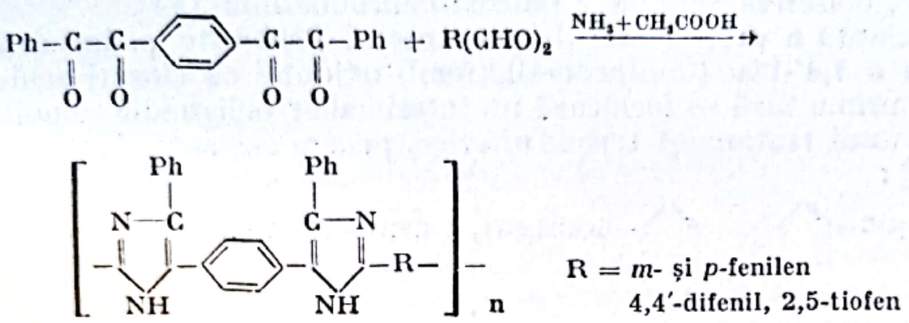
Culbertson [87] obține polimeri în care ciclurile benzoxazolice alternează cu cele 1,3,4-oxadiazolice prin policondensarea 4-amino-3-oxibenzhidrazidei sau 3-amino-4-oxibenzhidrazidei cu diclorura acidului tereftalic, urmată de ciclodeshidratare:



Acest polimer arată o stabilitate excelentă atît în azot, cît și în aer pînă la 520°.

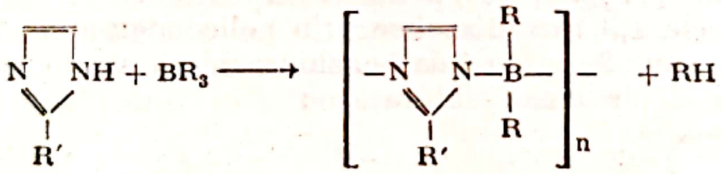
3.6. POLIIMIDAZOLI

Primii poliimidazoli au fost obţinuţi prin piroliza derivaţilor iodurați ai imidazolului [88], [89]. Alţi poliimidazoli au fost sintetizaţi de Krieg şi Manecke [90] prin policondensarea 1,4-bis-(fenilglioxiloil)-benzenului cu dialdehide aromatice şi amoniac, conform reacţiei



Polimerii de culoare galben-brună sînt solubili în solvenţi organici ca DMAc şi NMP, sînt infuzibili şi au greutăţi moleculare de ordinul 2500—6000. ATG arată un început de descompunere la temperatura de peste 320° în aer, iar la 500° pierd 50% din greutate.

S-a obţinut un polimer cu ciclu imidazolic, conţinînd în catena principală atomi de bor [91]. Încălzind un amestec echimolecular de trialchilboran şi imidazol în xilen, se degajă hidrocarbură şi se formează poli-1-borilimidazol, conform reacţiei



I a. R = Et R′ = H

b. R = Et R′ = Me

c. R = Bu R′ = H

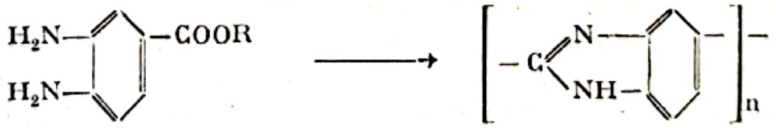
Aceşti polimeri sînt solubili în hidrocarburi aromatice şi în cloroform, au viscozităţi de 0,5—0,7 şi prezintă o pierdere în greutate de 5% cînd sînt încălziţi în aer la 373°. Produsul Ic este stabil la acţiunea oxigenului din aer şi rezistă la fierbere în apă, dar se hidrolizează în mediu alcalin şi acid la fierbere.

3.6.1. POLIBENZIMIDAZOLI

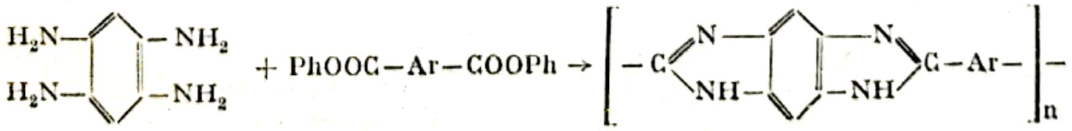
Dintre primele lucrări din domeniul polimerilor termostabili care s-au bucurat de un mare succes, sînt cele privitoare la polibenzimidazoli (PBI).

Primul studiu din acest domeniu este acela datorat lui Brinker şi Robinsohn [92], care au aplicat în sinteza polibenzimidazolilor reacţia de policondensare a acizilor bibazici alifatici cu tetramine aromatice, fără a obţine polimeri cu greutăţi moleculare înalte. Sinteza şi caracterizarea PBI aromatici, precum şi urmărirea aplicării lor în practică, se datoresc lucrărilor lui Marvel şi colab. [93]—[95], care au încercat să prepare polibenzimidazoli din acizi dicarboxilici liberi şi tetramine, însă, datorită unor decarboxilări care au loc la încălzire, raportul grupelor terminale se schimbă, ceea ce conduce la polimeri cu greutăţi moleculare mici. Lucrînd cu cloruri acide, reacţia are loc cu viteze mari, unele grupe aminice se acilează, încît închiderea ciclului imidazolic devine parţială. Utilizînd esterii metilici ai acizilor aromatici, unele grupe aminice se metilează, se formează şi polimeri, însă grupele finale nu mai sînt în raport de echivalenţă. Calea de sinteză cea mai favorabilă formării de PBI cu greutăţi moleculare înalte a fost cea care a utilizat ca produşi iniţiali de policondensare esterii fenilici ai acizilor dicarboxilici aromatici şi tetramine de tipul 1,3-diaminobenzidinei. Datorită reactivităţii esterilor şi volatilităţii lor scăzute, care face posibilă respectarea raportului dintre reactanţi, Marvel şi colab. obţin polimeri cu greutăţi moleculare cuprinse între 50 000 şi 100 000. Reactanţii se încălzesc la 220—280°, la presiune redusă, în absenţa completă a aerului. Urmele de oxigen oxidează grupele aminice, provocînd reticulări, care conduc la formarea de compuşi insolubili. Există mai puţine posibilităţi de a varia structura reactanţilor decît în cazul poliimidelor. În mod obişnuit se utilizează diaminobenzidina, care este singura tetramină aromatică mai uşor accesibilă. Dintre esteri s-au încercat toate posibilităţile, de la esterii alifatici cu fluor pînă la esterii heterociclici şi chiar ferocenii. S-au preparat trei tipuri de polibenzimidazoli:

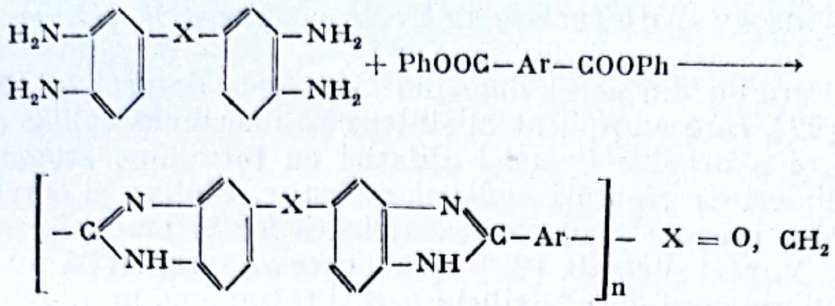
1) grupele amino şi ester sînt fixate pe acelaşi nucleu benzenic:



2) grupele amino se găsesc pe un singur nucleu benzenic:

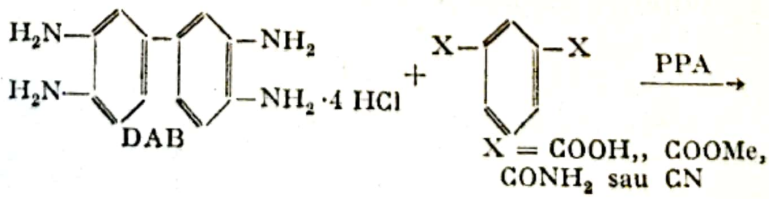


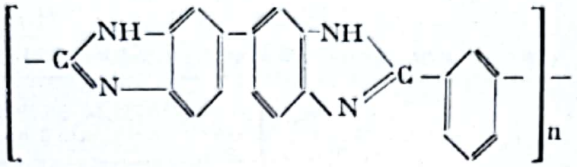
3) grupele amino se găsesc pe două nuclee, de exemplu pe molecula difenilului, a difenileterului sau a difenilmetanului :



Introducerea unui atom de oxigen între unităţile imidazolice face să crească solubilitatea polimerului fără a dăuna stabilităţii sale termice. S-au mai preparat şi alţi PBI cu grupări diferite intercicluri şi s-a cercetat termostabilitatea, solubilitatea şi alte proprietăţi [94], [95]. Polibenzimidazolii sînt colorati, cei mai mulţi galben-oranj, iar unii sînt negri. Unii dintre ei arată un înalt grad de cristalinitate la analizele roentgenografice. Cei care nu sînt cristalini sînt solubili în DMF, DMSO, DMAc, NMP, HMPA. Ei nu se topesc; la o scurtă încălzire în jur de 400° devin insolubili în toţi solvenţii, datorită reticulării. PBI cu unităţi alifatice se degradează repede în jur de 350°, pe cînd cei aromatici sînt stabili în prezenţa azotului pînă la 500°. O mare parte din aceşti polimeri nu-şi modifică proprietăţile prin încălzire la 550° şi arată o pierdere de greutate mai puţin de 5% prin încălzire în atmosferă de azot la 600° timp de cîteva ore. Viscozitatea inerentă a celor mai mulţi PBI în soluţie de DMSO variază între valorile 0,4 şi 1,1. Polimerii cu greutăţi moleculare mari pot fi turnaţi în filme din soluţie de acid formic şi DMSO. Polibenzimidazolii sînt primii poliazoli care s-au comercializat. Se folosesc ca adezivi rezistenţi la temperaturi înalte [96], răşini pentru laminate, spume şi fibre termostabile [97]. „Celanese Corp." a scos o fibră PBI care rezistă un timp îndelungat la temperatura de 350°, fără să-şi piardă proprietăţile şi suportă o expunere scurtă la 1000° fără să se deterioreze.

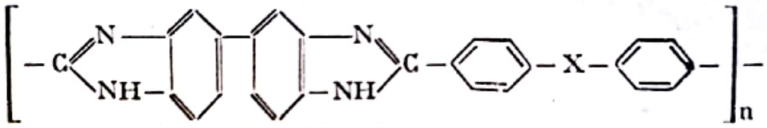
Deoarece tetraminele sînt substanţe sensibile la oxidare, Iwakura şi colab. [98] sintetizează PBI plecînd de la tetraclorhidratul de 3,3'-diaminobenzidină (DAB) şi derivaţi ai acizilor dicarboxilici alifatici, folosind ca agent de condensare PPA. Aceiaşi autori [99] condensează DAB şi cu acizi aromatici şi derivaţi după schema





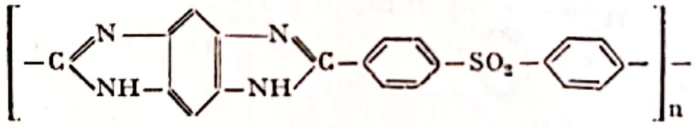
Proprietăţile fizice ale PBI obţinuţi pe această cale sînt asemănătoare cu proprietăţile celor preparaţi de Marvel şi colab.

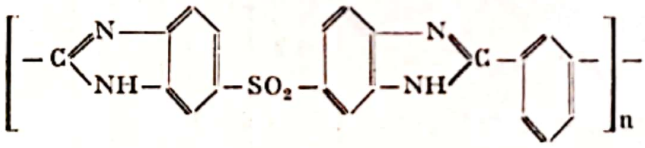
Adrova şi colab. [100] prepară PBI termic stabili cu legături eterice şi sulfonice în lanţ, de structura

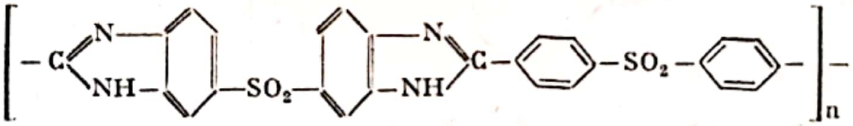


X = O, SO_2

Şi alţi autori [101] prepară PBI cu legături arilsulfonice între unităţile din lanţ:







Mulţi dintre polimerii aceştia sînt solubili în DMAc, DMSO, HMPA şi pierd 4—12% din greutate prin încălzire la 450°. S-au obţinut de asemenea polimeri cu o bună stabilitate termică, insolubili în majoritatea solvenţilor obişnuiţi, plecînd de la esterii difenilici ai acizilor 1,1-ferocendicarboxilici, precum şi ai acidului 4,5-imidazolcarboxilic [102]:

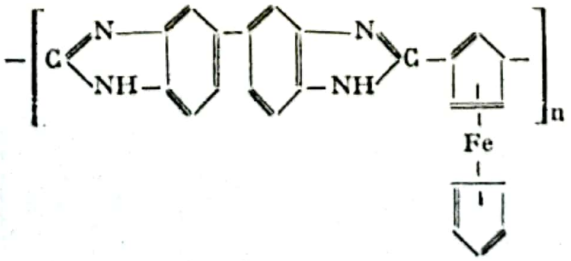
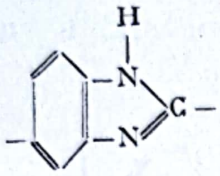
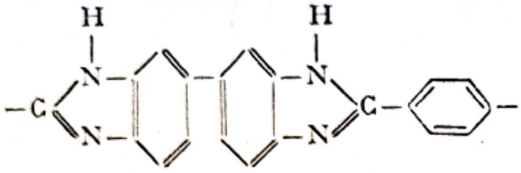
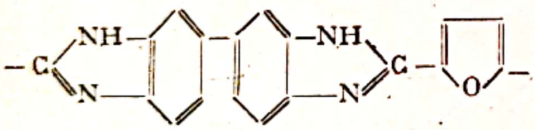
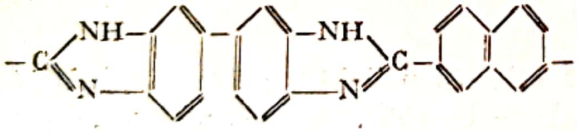
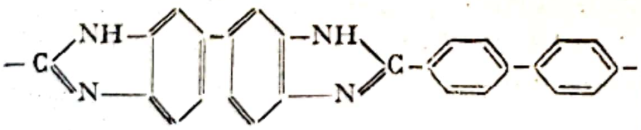
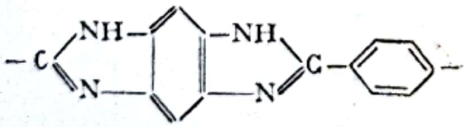
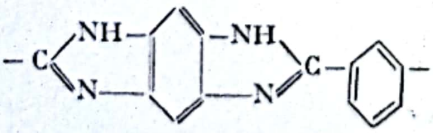
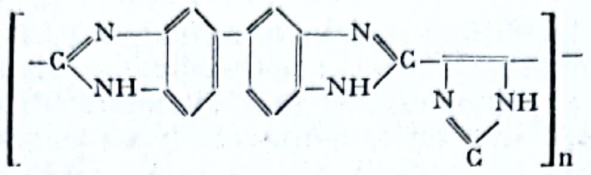


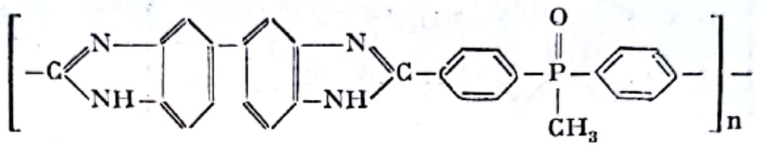
Tabela 9

Analiza termogravimetrică la polibenzimidazoli [93]

Unitatea structurală	Pierderi în greutate % după o oră de încălzire la °C					
	400	450	500	550	600	total
	1,1	0,4	0,4	0,4	5,0	7,3
	1,0	1,0	0	1,7	1,0	4,7
	0,6	0	0,4	1,3	2,0	4,5
	0,2	0,8	0,5	1,4	2,7	5,6
	1,4	1,7	2,6	2,3	2	10
	0,4	0,4	0,8	1,2	3,7	6,5
	0,3	0	0,8	0,3	2,1	3,5
	2,8	0,5	1	1,9	4	10,2
	0,7	1,4	0,3	1,4	1,4	5,2

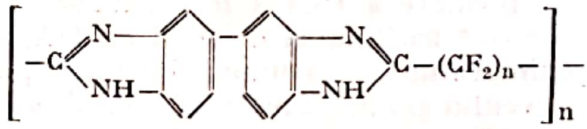


Korşak şi colab. [103] au obţinut PBI din DAB şi esteri difenilici ai oxi-bis-(*p*-carboxifenil) metilfosfinei de tipul

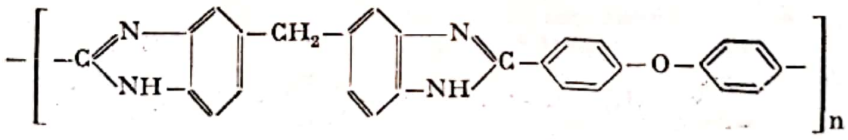


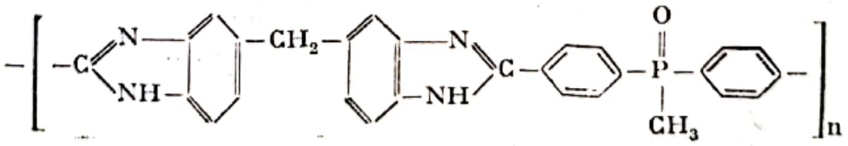
De asemenea PBI care conţin fluor.

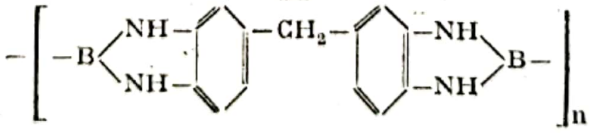
Prezenţa fosforului în lanţul polimerului măreşte solubilitatea acestuia. Efectuînd condensarea în topitură a DAB cu esterul difenilic al acidului perfluorglutaric, s-au obţinut polibenzimidazoli de tipul [104]



S-au sintetizat PBI cu atomi de O, P şi B în lanţul polimerului [105] de tipul

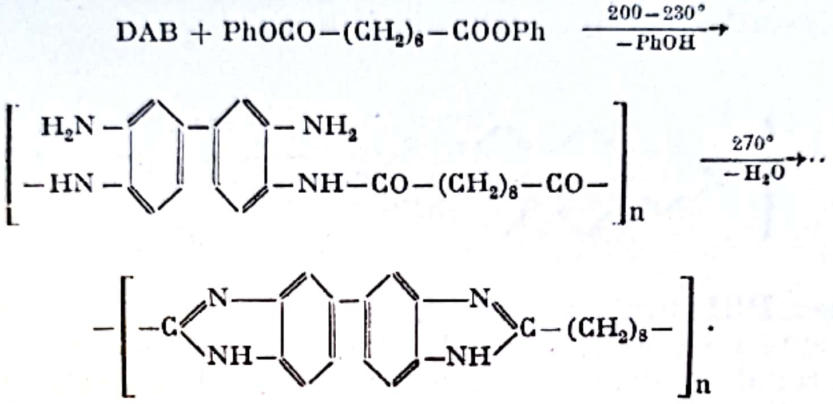




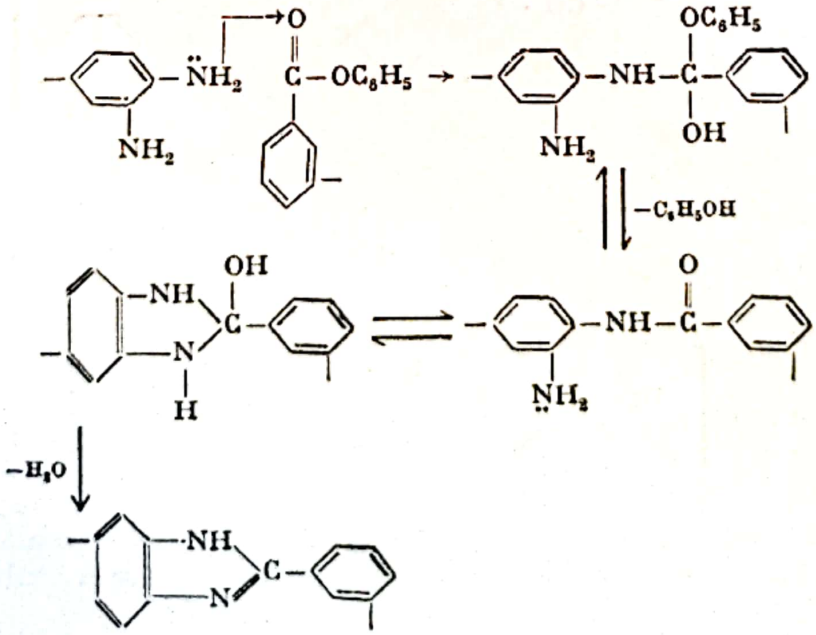


Introducerea grupei metilenice între ciclurile benzimidazolice contribuie la solubilitatea polimerilor şi la o mică reducere a stabilităţii termice.

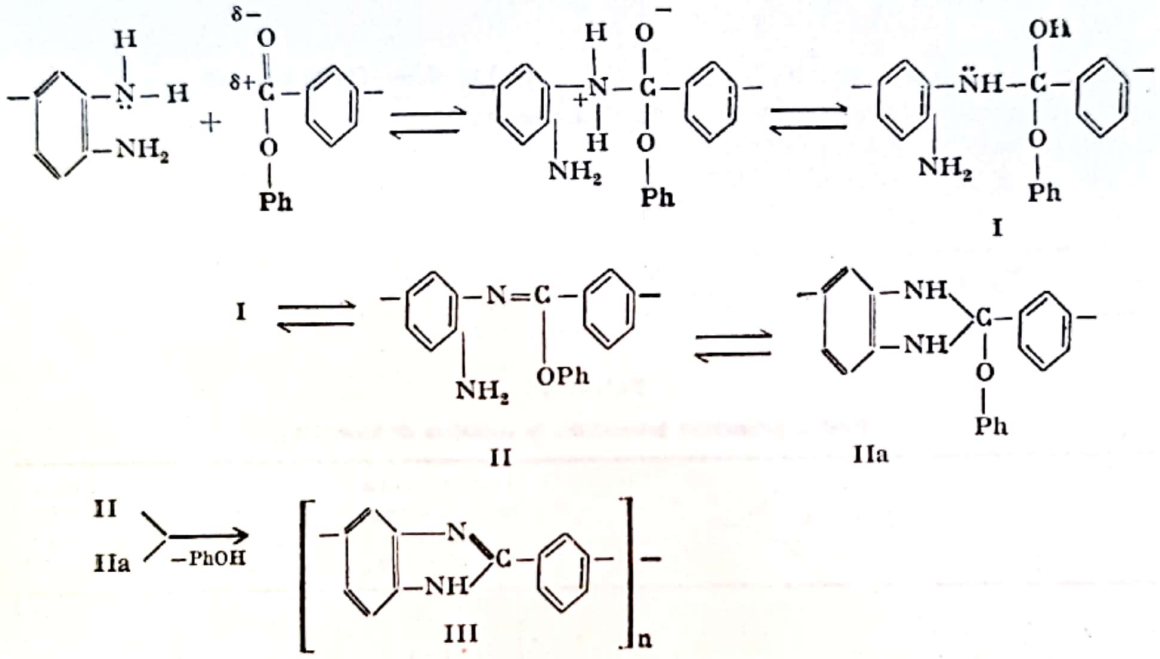
Korşak [106], studiind reacţia de formare a PBI din DAB şi esterul difenilic al acidului sebacic, presupune existenţa a două stadii : în prima fază se formează o poliamidimidă prin eliminarea fenolului, iar în faza a doua are loc formarea ciclului imidazolic cu eliminare de apă după următoarele reacţii :



Mecanismul de formare a PBI a fost studiat şi de Gray şi colab. [107], care au condensat izoftalatul de fenil cu DAB în vid. Cercetările spectrului IR al polimerului şi al compusului model, precum şi analizele elementare ale polimerului şi ale efluentului volatil, arată că prepolimerul format între 260 şi 300° conţine cicluri de benzimidazol şi de benzimidazolină. Mecanismul propus pe baza datelor experimentale admite o pierdere iniţială de fenol, urmată de eliminare de apă, cu formarea de structuri benzimidazolice. Schema mecanismului este



S-a efectuat şi un studiu cinetic al reacţiei de obţinere a polibenzimidazolului [108]. Datele cinetice arată un consum rapid al DAB care formează un intermediar de tip aldol (*T*). Acesta, prin pierdere de apă, trece într-o bază Schiff (II), care poate avea două structuri mezomere ce se găsesc în stare de echilibru. Prin eliminare de fenol, produsele intermediare (II) şi, respectiv, (IIa) conduc final la structura benzimidazolică (III). Eliminarea fenolului constituie etapa determinantă a vitezei de reacţie :



S-a studiat descompunerea termică a poli-2,2′-(metafenilen)-5,5′-dibenzimidazolului prin spectrofotometrie de masă (MTA) [109]. S-a ridicat temperatura pînă la 960° ; peste 550° începe degradarea structurilor heterociclice în acid cianhidric, amoniac, oxid de carbon şi apă. Sub 550° produsul principal rezultat este apa. Hidrogenul şi metanul se formează din descompunerea structurii carbociclice. S-au dedus energiile de activare a formării fiecărui produs principal din datele MTA. Se postulează un mecanism de hidroliză iniţială a polimerului într-o poliamidă amino substituită. De asemenea a fost studiată şi degradarea termică a unor polimeri heterociclici, în aer şi în heliu prin termogravimetrie dinamică la 1 400° [110]. Caracteristicile descompunerii depind de structura polimerului, de greutatea moleculară şi de metoda lui de preparare. Energiile de activare a descompunerii în aer sînt cuprinse între 30 şi 35 kcal/mol. Stabilitatea relativă se compară prin examinarea curbelor ATG. Rezultatele descompunerii în aer indică o ordine relativă de stabilitate oxidativă, după cum urmează : polibenztiazoli >polibenzoxazoli >polibenzimidazoli (fig. 8). În heliu, ordinea relativă este polibenztiazoli >polibenzimidazoli > polibenzoxazoli.

În tabela 10 se indică temperaturile inițiale de descompunere (pierderi în greutate) și temperaturile vitezei maxime de descompunere a polimerilor.

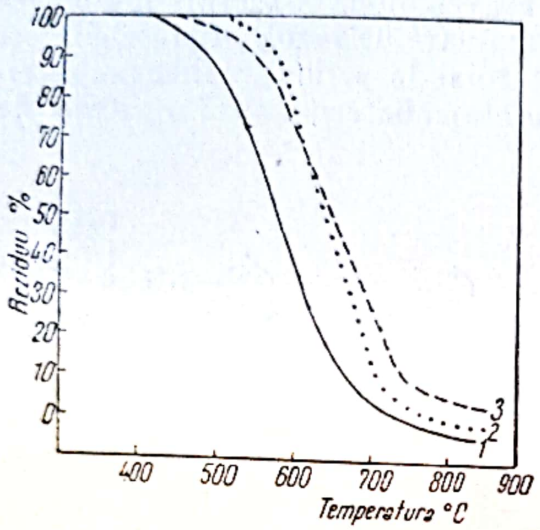


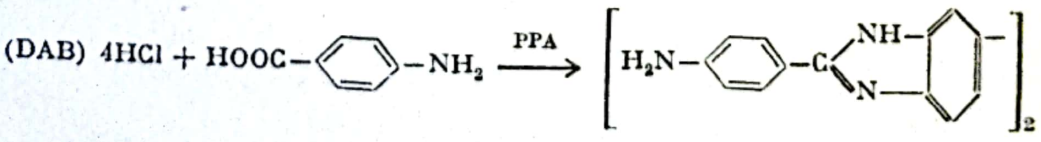
Fig. 8.— Termogramele în aer pentru: *1* – polibenzimidazol; *2* – polibenzoxazol; *3* – polibenztiazol

Tabela 10

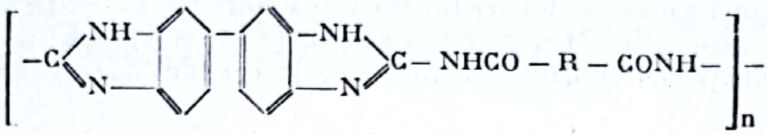
Piroliza polimerilor heterociclici în atmosferă de heliu [110]

Polimer	Temperatura la care încep pierderi în greutate °C	Viteza maximă a pierderii în greutate la °C	Viteza maximă a pierderii în greutate %/min
1. *Polibenzimidazoli*			
Poli (2,5-benzimidazol)	650	760	0,70
Poli-2,2′-(*m*-fenilen)-5,5′-bibenzimidazol	560	700	0,47
Poli-2,2′-(*p p*′-oxidifenilen)-5,5′-bibenzimidazol	560	700	1,70
2. *Polibenzoxazoli*			
Poli(2,6-benzoxazol)	640	700	2,10
Poli(2,2′-(*m*-fenilen)-6,6′-dibenzoxazol	550	650	1,30
Poli-2,2′-(*p p*′-oxidifenilen)-6,6′-dibenzoxazol	545	700	0,83
3. *Polibenztiazoli*			
Poli(2,6-benztiazol)	690	900	1,40
Poli-2,2′-(*m*-fenilen)-6,6′-dibenztiazol	635	750	1,13
Poli-2,2′-(*p p*′-oxidifenilen)-6,6′-dibenztiazol	550	750	1,00

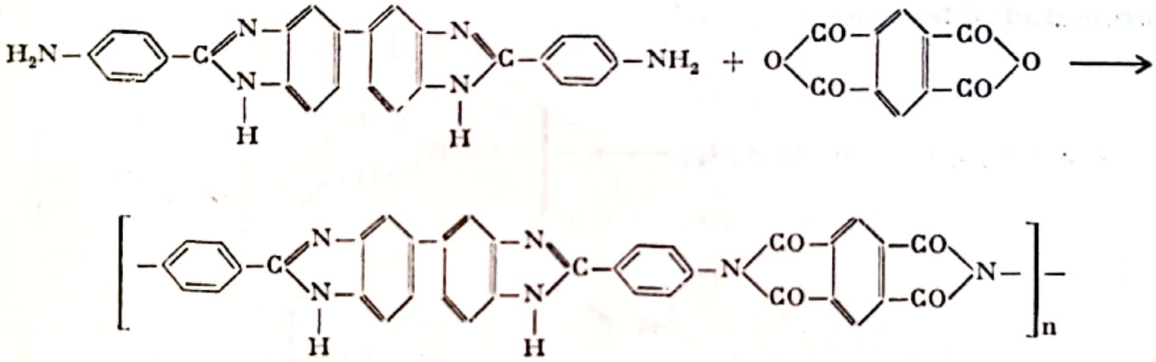
Au fost sintetizați și polibenzimidazolamide. Pentru obținerea acestui tip de poliamide, Iwakura [111] prepară o diamină aromatică cu nuclee de benzimidazoli după următoarea reacție:



Această diamină, prin policondensare cu diclorurile acizilor dicarboxilici, trece în polibenzimidazol-amidă, avînd structura următoare:

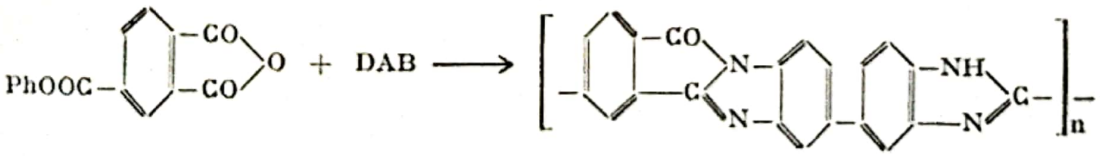


Alţi polimeri termostabili, conţinînd cicluri benzimidazolice şi imide, au fost preparaţi recent [112] din diamine cu cicluri benzimidazolice preformate, care au fost policondensate cu dianhidride aromatice (dianhidrida piromelitică şi 3,3′,4,4′-benzofenontetracarboxilic-dianhidrida):



Polimerii cu viscozităţi intrinsece ridicate au fost obţinuţi prin adăugarea dianhidridelor sub formă de pulberi la soluţiile aminelor în DMSO. S-au format diferiţi copolimeri benzimidazoli-imidici, care arată stabilităţi termice excelente şi pot fi turnaţi în filme din soluţii.

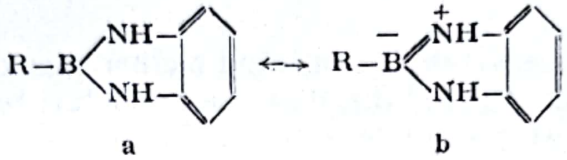
Recent, Culbertson şi Murphy [113] prepară polimeri cu nuclee benzimidazolice şi benzimidice în lanţul principal prin policondensarea de cantităţi moleculare de anhidridă trimelitică şi diaminobenzidină. Reacţiile au fost efectuate în topitură sau în soluţie de (PPA):



Deoarece anhidrida poate intra în lanţul macromolecular cap la cap sau cap la coadă, această structură este convenţională. Polimerul are o stabilitate termică pînă la 550° în azot şi în aer. La 1 000° în azot, polimerul reţine 70% din greutatea sa.

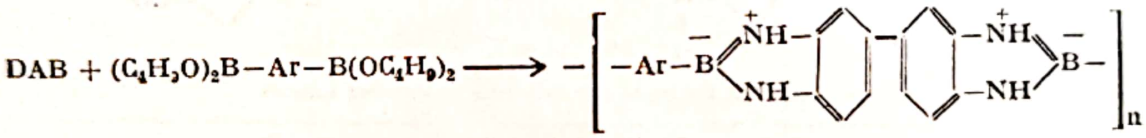
3.6.2. POLIIMIDAZOLINE

Plecînd de la faptul cunoscut că ciclul benzborimidazolinic poate fi reprezentat prin două structuri-limită de rezonanţă (a) şi (b), asemănător cu un sistem aromatic, Mulvaney şi colab. [114] au presupus că polimerii conţinînd unităţi benzborimidazoline vor fi termic stabili.

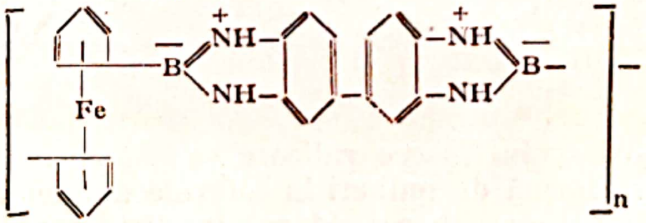


a b

Polimerii au fost preparaţi prin policondensarea esterilor acizilor aromatici diboronici cu DAB:



Ar= *m*-, *p*-fenilen



Aceşti polimeri aromatici au o stabilitate termică bună. Polimerul cu ferocen se degradează în jur de 350°. Dar nici unul dintre polimerii de mai sus nu au o stabilitate hidrolitică, în special în mediu acid.

Au mai fost sintetizate şi polibenzimidazoline de tipul [115]

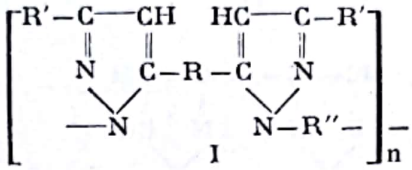
R= $-C_6H_4-$, $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$, $-C_6H_4-O-C_6H_4-$;

R′=H, CH_3

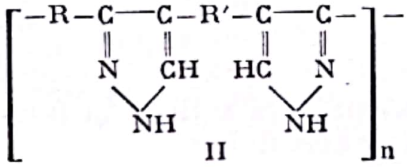
Polibenzimidazolinele sînt infuzibile şi insolubile în solvenţi organici şi nu prezintă interes de ordin practic.

3.7. POLIPIRAZOLI

Polipirazolii au fost obţinuţi pentru prima oară de Korşak şi colab. [116] printr-o reacţie de poliheterociclizare. S-au sintetizat două tipuri de polipirazoli: heterocatenari (I) şi carbocatenari (II):

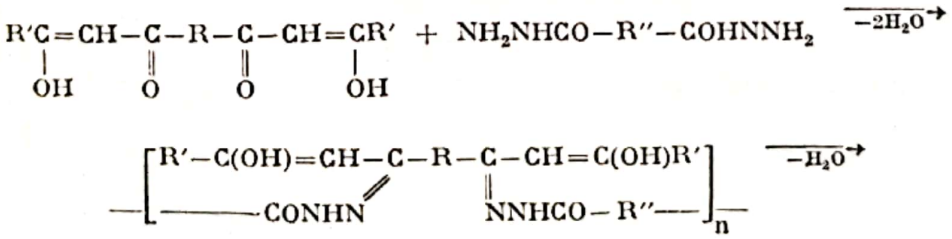


I

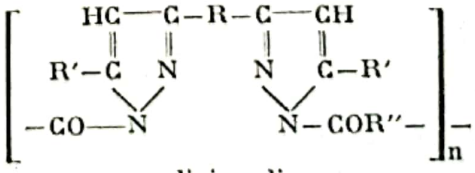


II

Sinteza de polipirazoli (I) este o policondensare în două faze. Prin fierberea unui amestec echimolecular de bis-β-dicetone şi dihidrazide ale acizilor aromatici sau alifatici în etanol se formează polihidrazone, care au fost izolate. În faza următoare, acestea sînt încălzite în vacuum la temperatura de topire sub azot, trecînd în polipirazoli cu un randament cantitativ. Policiclizarea se poate efectua şi în topitură. Schema reacţiilor este următoarea [117]:



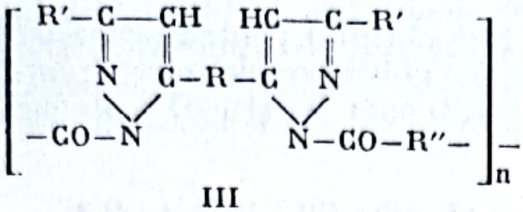
polihidrazone



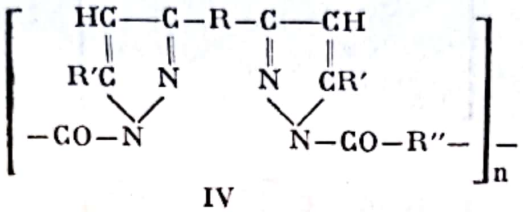
(I)

polipirazoli

Polipirazolii astfel obţinuţi pot avea două structuri izomere, III şi IV :



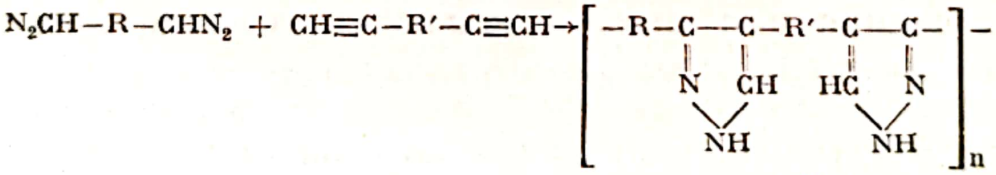
III



IV

Pentru această reacţie s-au utilizat şi β-dicetone ramificate [118], care se comportă diferit de cele liniare la ciclizare. Ele există în mai multe forme tautomere [119], [120] : formele *cis*-enolice dau polihidrazone care trec în polipirazoli. Formele *trans*-enolice dau numai polihidrazone, iar cele ceto-enolice trec direct în polipirazoli fără formarea preliminară de polihidrazone. La policiclizarea dihidrazinelor (hexametilen- sau *p*-fenilendihidrazina) cu dicetone în aceleaşi condiţii, se formează polipirazoli care nu mai conţin grupe carbonilice în lanţul macromolecular.

Polipirazolii (II) cu grupe NH libere se formează şi din diazoalcane şi derivaţi diacetilenici [121] în eter la temperatura camerei sau prin răcire :



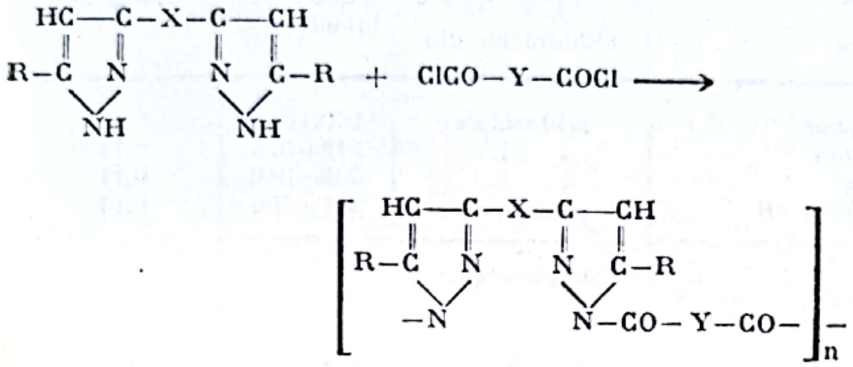
II

Polihidrazonele sînt pulberi de culoare verde, solubile în solvenţii organici obişnuiţi şi nu au puncte precise de topire, deoarece la încălzire are loc o ciclizare parţială.

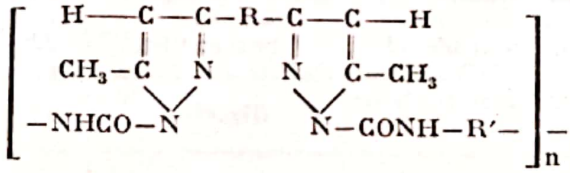
Polipirazolii sînt albi sau slab gălbui şi mai puţin solubili. Cei preparaţi prin policiclizare se dizolvă în DMF, *m*-cresol şi tetracloretan, iar cei obţinuţi prin topire sînt mai greu solubili şi au puncte de înmuiere sau de topire mai înalte, probabil din cauza reticulării.

Au fost obţinuţi polimeri pirazolici şi prin reacţia de policondensare a dipirazolilor cu cloruri acide. Dipirazolii au fost preparaţi din β-dicetone

liniare cu un exces de hidrat de hidrazină [122]. Condensarea lor cu dicloruri acide are loc prin încălzire în piridină :



Aceşti polimeri au proprietăţi asemănătoare cu polimerii obţinuţi prin ciclizare. Aceiaşi autori [123] prepară polipirazoli care conţin în lanţul macromolecular grupe amidice. Aceştia se obţin prin reacţia dipirazolilor cu diizocianaţi şi au structura următoare :



Structurile polipirazolilor au fost determinate prin analize elementare şi prin studiul spectrelor IR şi UV ale compuşilor model, ale polimerilor şi ale produselor de hidroliză alcalină şi acidă. Punctele de înmuiere sînt cuprinse între 200 şi 300°. Polihidrazonele, prin hidroliză cu acid sulfuric, se scindează în dipirazoli. Polipirazolii din bis-β-dicetone cu hidrazide sînt stabili la hidroliză şi nu-şi schimbă punctele de topire sau de înmuiere după o oră de fierbere în acid sulfuric. Eliminarea din lanţ a grupei carbonil afectează stabilitatea polipirazolilor la acţiunea acizilor şi a bazelor. Astfel, după o fierbere de 3 ore cu hidroxid de potasiu 25%, punctele de topire rămîn neschimbate, în contrast cu polipirazolii din dihidrazide, care se scindează la dipirazoli. Polipirazolii din β-dicetone ramificate au punctele de înmuiere mai ridicate decît cei obţinuţi din dicetone liniare, ceea ce se explică prin simetria înaltă a lanţului polipirazolic, care permite interacţiuni şi împachetări între lanţurile polimerului (tabela 11).

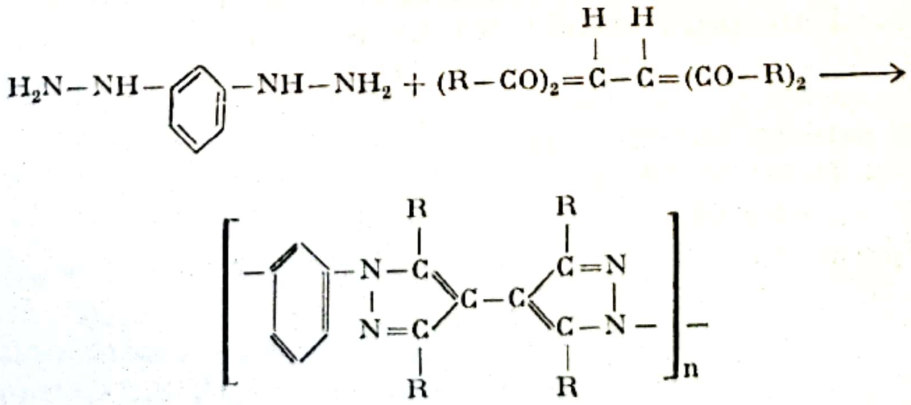
Şi alţi autori [124] sintetizează polimeri care conţin unităţi pirazolice şi benzenice din *m*-dihidrazinobenzen şi 1,1′, 2,2′-tetraacetiletan

Tabela 11

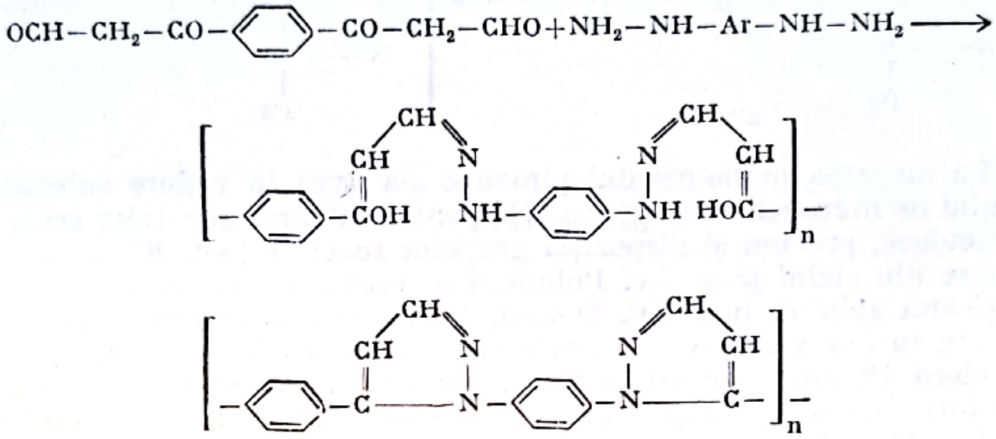
Proprietăţile polipirazolilor [117]

Produşi de plecare		Puncte de înmuiere °C	Viscozitate inerentă [η]
Bis-β-dicetone	Dihidrazide din		
4,4′-Bis-(acetoacetilfenil) oxid	acid adipic	240–250	0,10
4,4′-Bis-(acetoacetilfenil)etan	,, ,,	218–225	0,14
1,4′-Bis-(diacetoetil)benzen	,, ,,	230–300	0,14
4,4′-Bis-(2″,2″-diacetoetil) difenil	,, ,,	248–260	0,14
Bis-β-dicetone	Dihidrazine din		
1,4-Bis-(2,2′-diacetoetil)benzen	*p*-fenilen	262–265	0,15
1,4-Bis-(2,2′-diacetoetil)benzen	hexametilen	150–162	0,18
4,4′-Bis-(2,2′-diacetoetil)difenil	,,	141–146	0,08
4,4′-Bis-(acetoacetil)difeniloxid	*p*-fenilen	122–140	0,09
4,4′-Bis-(acetoacetil)difeniloxid	hexametilen	118–124	0,12
Dipirazoli	Diizocianaţi		
1,4-Bis-(3,5-dimetilpirazolil-4)xililen	hexametilen	208–215	0,14
,, ,,	toluilen	230–276	0,16
4,4′-Bis-(3,5-metilpirazolil-3)difeniloxid	hexametilen	220–235	0,16
Diazoalcane	Diacetilene		
1,6-Bis-diazohexan	1,4-dietinil-benzen	440	0,30
1,6-Bis-diazohexan	diacetilen	350–375	0,31
1,4-Bis-diazoxilen	1,4-dietinil-benzen	500	0,24

în cantităţi echimoleculare, încălzite gradat sub azot, apoi în vacuum la temperaturi mai înalte:

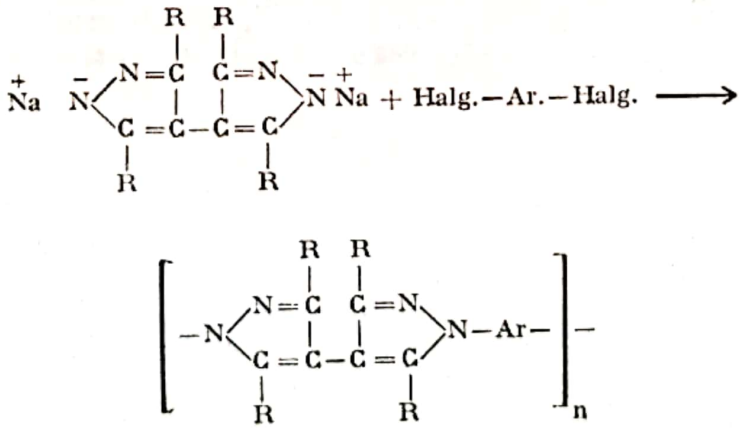


Aceşti polipirazoli sînt solizi, negri, cu luciu metalic, insolubili în acid sulfuric, DMSO, DMAc şi benzen. Ei au greutăţi moleculare mari, sînt termostabili şi nu pierd nimic din greutate cînd sînt încălziţi pînă la 400°. Au mai fost obţinuţi polipirazoli prin reacţia dintre di-(β-cetoaldehide) aromatice şi dihidrazine [125]:



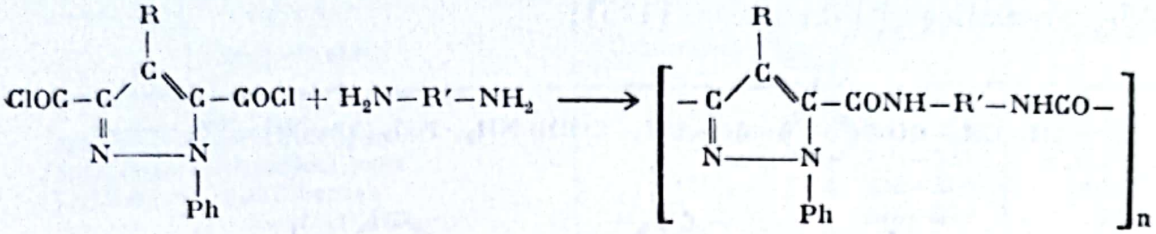
Polipirazolii aromatici sînt stabili în aer, pierzînd în jur de 600° 20% din greutate.

Alţi polipirazoli au fost obţinuţi din dipirazoli sodaţi şi derivaţi dihalogeno-arilici [126] printr-o reacţie de tip Ullmann:

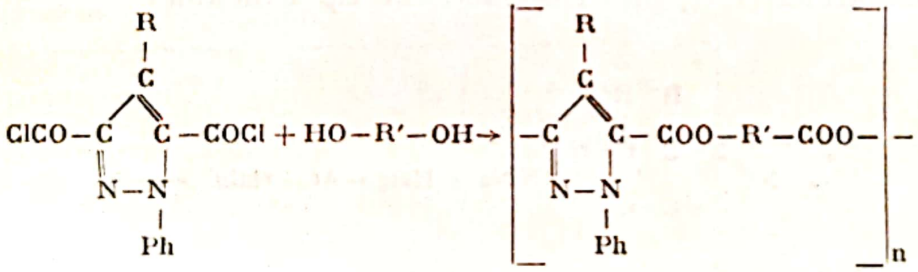


Polimerii obţinuţi sînt greu solubili în DMS, DMSO, NMP, se solvă numai în acid sulfuric concentrat, acid formic şi acid cloracetic. Au stabilitate termică pînă la 300°. Structurile propuse au fost confirmate prin spectre IR şi analize chimice.

Chiriac şi Zugrăvescu [127] au preparat polipirazolamide prin reacţia de policondensare interfacială a diclorurilor acizilor 3,5-pirazoldicarboxilici cu diamine alifatice şi aromatice :



La alegerea monomerului pirazolic s-a avut în vedere substituirea atomului de hidrogen de la grupa NH pentru evitarea reacţiilor secundare de reticulare, precum şi dispoziţia grupelor reactive (—COCl) în poziţiile simetrice din ciclul pirazolic. Polimerii se prezintă sub formă de pulbere albă şi sînt solubili în DMF, DMSO, NMP. Analizele termogravimetrice efectuate în aer arată o stabilitate termică ridicată (polimerii cu R′ = C_6H_4 pierd 4% din greutate la 400°). Viscozităţile inerente se situează ca valori între 0,5 şi 1, depăşind cu mult viscozităţile altor polimeri cu ciclul pirazolic [116]. Aceste viscozităţi mari se datoresc simetriei grupelor reactive şi metodei de policondensare interfacială, care, în general, conduce la greutăţi moleculare înalte; în acelaşi timp, datorită grupelor amidice, se pot forma legături de hidrogen interlanţuri. S-au obţinut şi polipirazol-esteri [128] din aceiaşi acizi pirazolici prin policondensare cu difenoli :



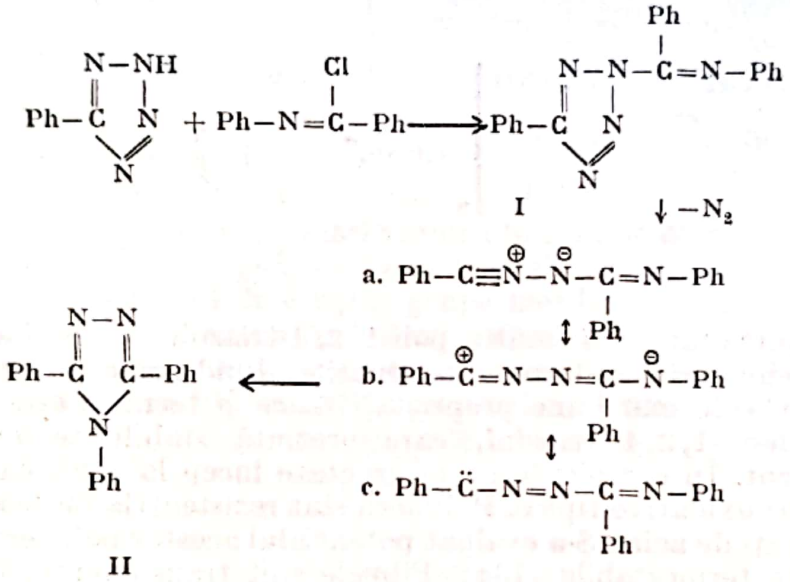
Polipirazol-esterii se prezintă sub formă de pulbere albă, solubili în DMF, DMSO şi NMP. Sînt stabili pînă la 300°, iar viscozităţile inerente (0,25—0,5) sînt mai mici decît la polipirazol-amide. Încercări preliminare de laborator au arătat că polipirazol-esterii, ca şi polipirazol-amidele, pot forma fibre şi pelicule transparente şi elastice.

3.8. POLI-1,2,4-TRIAZOLI

Dintre polimerii studiaţi pentru obţinerea de materiale termostabile fac parte şi poli-1, 2, 4-triazolii. Primii politriazoli cercetaţi în scopul preparării de fibre au fost poli-1, 2, 4-triazolii alifatici. Astfel Fisher [129]

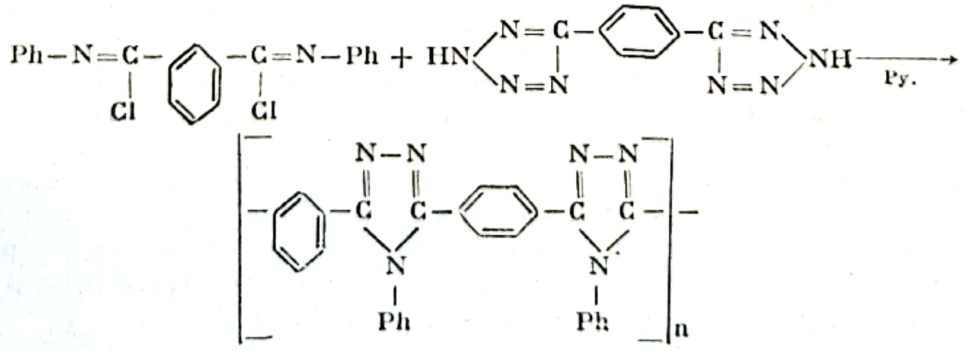
obţine poliamino-1, 2, 4-triazoli printr-o reacţie de ciclopolicondensare a dihidrazidelor alifatice cu hidrat de hidrazină la încălzire. Polioctametilen-4-amino-1, 2, 4-triazolul este insolubil în apă şi formează fibre cu proprietăţi bune. Iwakura şi colab. [130] obţin poli-1,2,4-triazoli prin desaminarea poliaminotriazolilor cu acid azotos. Aceşti politriazoli au fost copolimerizaţi cu ε-caprolactama, iar din copolimer s-au obţinut fibre cu proprietăţi caracteristice.

Huisgen şi colab. [131] sintetizează triazoli din tetrazolul 5-substituit şi imidocloruri :



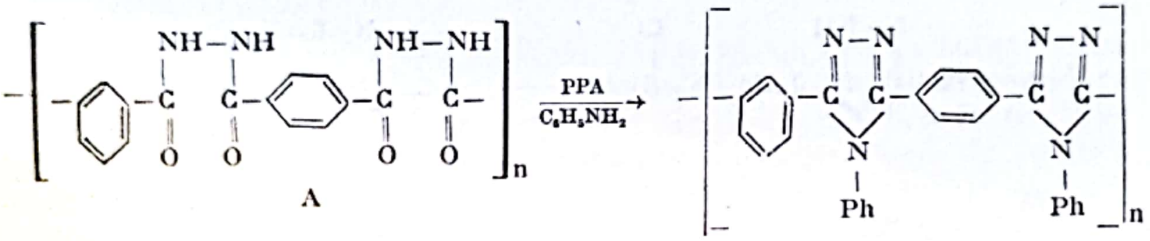
Produsul intermediar I elimină o moleculă de azot, trecînd într-un intermediar mezoionic, care se stabilizează prin ciclizare, formînd trifenil-1, 2, 4-triazolul II.

Abshire şi Marvel [132] aplică această reacţie la compuşi bifuncţionali. Din *m* şi *p*-fenilen-bis-tetrazol şi N, N′-difenilizoftaloil-imidoclorură în piridină, la fierbere 120 ore, se formează un polifenilen-1, 2, 4-triazol, conform reacţiei



Aceşti polimeri, fiind formaţi dintr-o succesiune de cicluri benzenice şi triazolice, prezintă o bună stabilitate termică, însă au o greutate moleculară mică. Sînt solubili numai în acid formic şi acid sulfuric şi nu pot fi prelucraţi.

Reluînd studiul poli-1,2,4-triazolilor, Lilyquist şi Holsten [133] găsesc că aceşti polimeri pot fi preparaţi mai avantajos prin tratarea polihidrazidelor cu anilină, în prezenţa PPA. Prin acest procedeu se obţin polimeri cu greutăţi moleculare înalte, capabili de a forma fibre şi filme. Polimerul precursor, o polihidrazidă cu greutate moleculară mare (A), a fost preparat din arilen-dihidrazidă şi dicloruri acide aromatice [49]:



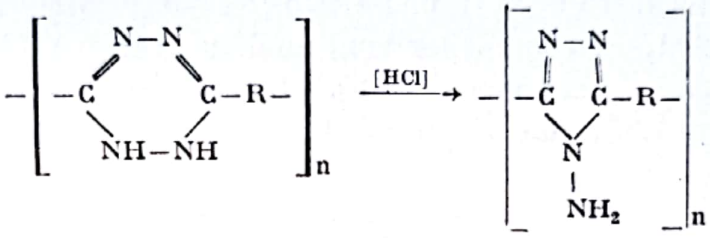
S-au preparat mai mulţi poli-1, 2, 4-triazoli, schimbînd structura polihidrazidelor prin utilizarea de diferite dihidrazide şi cloruri acide. Polimerul cu cele mai bune proprietăţi fizice şi termice este poli (*m*- şi *p*-fenilen)-4-fenil-1, 2, 4-triazolul, care prezintă stabilitate termică pînă la 500° în azot. În aer pierderile în greutate încep la 400°, datorită unor descompuneri oxidative tipice. Polimerii sînt rezistenţi la fierbere în alcalii, dar sînt atacaţi de acizi. S-a evaluat potenţialul acestor polimeri de a forma fibre şi filme termostabile [134]. Filmele sînt transparente, flexibile, cu proprietăţi mecanice bune şi sînt dielectrice la temperaturi înalte. Se pot obţine şi filme care aderă la oţel şi la aluminiu, menţinîndu-şi flexibilitatea la încălzire.

S-au mai cercetat şi alte metode de sinteză a poli-1,2,4-triazolilor [135]. Una dintre ele constă în reacţia dihidrazidelor aromatice cu hidrazina la 300° timp de 6 ore, urmată de o nouă încălzire la presiune redusă timp de 12 ore la 300°. O variantă a acestui procedeu constă în formarea în prima fază a unei polihidrazide şi tratarea ei cu hidrazină la presiune fără încălzire.

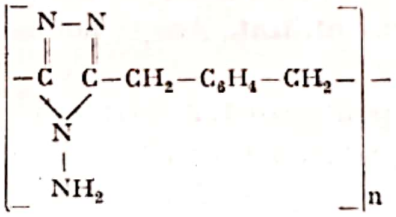
Polimerii preparaţi prin ambele procedee sînt solubili în acid formic şi DMF, dar au greutăţi moleculare mici; viscozitatea inerentă are valori între 0,23 şi 0,37. Prima metodă conduce la polimeri cu greutăţi moleculare ceva mai mari. Polihidrazidele, chiar cele cu greutăţi mari, se degradează la tratarea cu hidrazină.

Stabilitatea termică a poli-4-fenil-1,2,4-triazolilor este superioară poli-1,2,4-triazolilor, iar aceştia sînt mai stabili decît poli-4-amino-triazolii. Grupa amino din poziţia 4 este sensibilă la oxidare şi oferă o posibilitate de degradare a polimerului. S-au mai obţinut politriazoli, din poli-1,3,4-oxadiazoli, prin reacţia acestora cu anilina [136].

Alţi poli-1, 2, 4-triazoli au fost obţinuţi din poli-(dihidro)-1, 2, 4, 5-tetrazine prin tratare cu acid clorhidric la încălzire. Se ştie că 1,4-dihidro-3, 6-difenil-1, 2, 4, 5-tetrazina poate izomeriza sub acţiunea acizilor [137] sau a alcoxizilor de sodiu [138] în 4-amino-3, 5-difenil-1, 2, 4-triazol. Zugrăvescu şi colab. [139] transformă poli-1, 4-dihidro-1, 2, 4, 5-tetrazinele în poli-4-amino-triazoli prin încălzire în mediu acid:

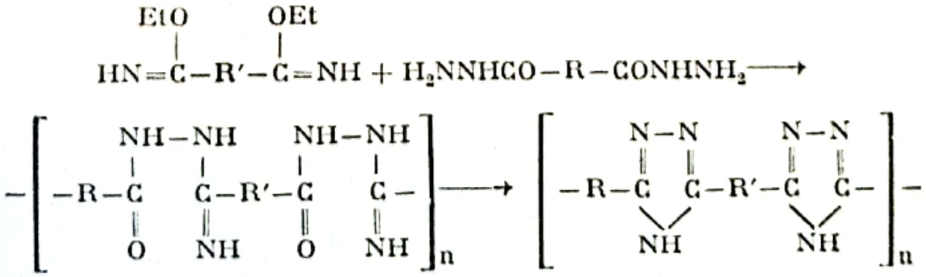


Proprietăţile acestor polimeri variază în funcţie de natura radicalului R. Cînd R este aromatic, polimerii sînt insolubili, infuzibili şi cu o termostabilitate ridicată; dacă R conţine grupe metilenice, solubilitatea creşte şi punctul de înmuiere scade, polimerii putînd forma pelicule din soluţii în DMSO sau *m*-cresol. Aceiaşi autori prepară politriazoli şi prin topirea directă a dinitrililor cu hidrazină. Astfel din 1,4-dicianoxililen şi hidrazină se formează



Grupa amino din poziţia 4 poate fi acilată, şi polimerul se poate transforma în poli-1, 2, 4-triazol prin tratare cu acid azotos.

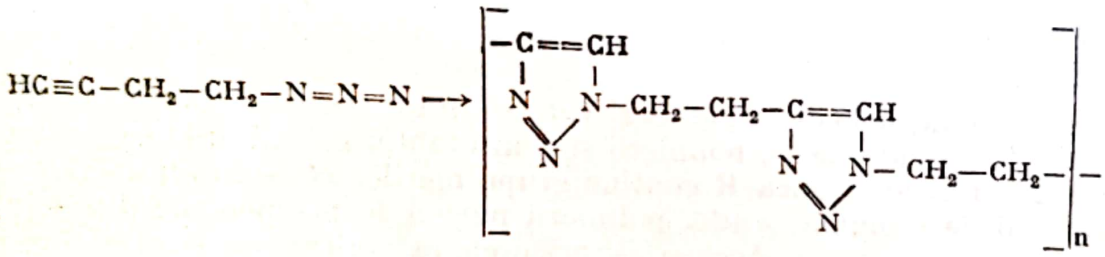
Zugrăvescu şi G. Caraculacu [6] au realizat sinteza unei noi clase de polimeri, poliacilamidrazonele, prin reacţia diimidaţilor cu dihidrazide şi conversia lor în poli-1,2,4-triazoli prin ciclodeshidratare termică:



Ciclodeshidratarea termică a poliacilamidrazonelor s-a făcut la temperaturi stabilite pentru fiecare polimer, utilizînd analiza termică diferențială și gravimetrică. Viscozitățile inerente ale politriazolilor obținuți prin acest procedeu în două faze sînt cuprinse între 0,6 și 1,05. Polimerii sînt stabili termic și oxidativ și se descompun în aer între 450 și 500°.

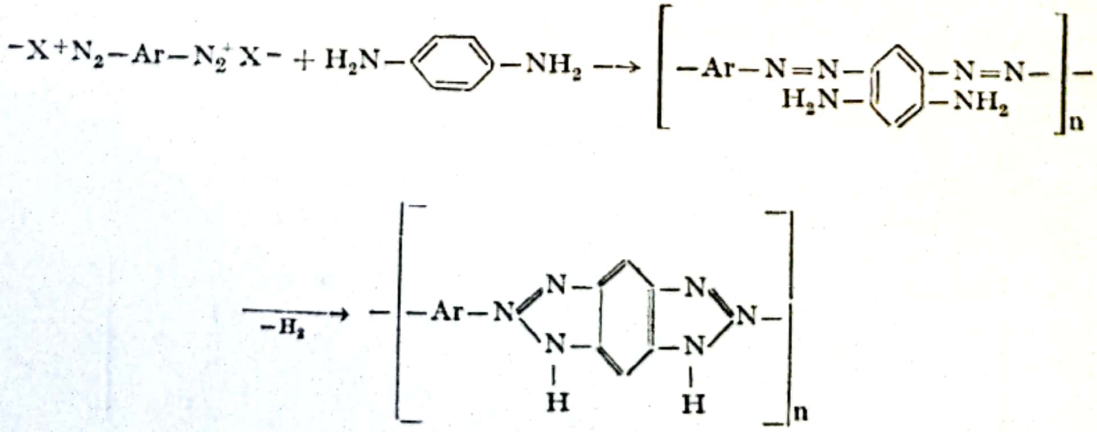
S-au obținut filme din soluțiile de poliacilamidrazone în DMSO, care au fost supuse apoi tratamentului termic la 200°.

Recent au fost obținuți poli-1, 2, 3-triazoli printr-o reacție de cicloadiție dipolară 1,3 a compușilor conținînd în aceeași moleculă gruparea azido și gruparea acetilenică [140]. 4-Azido-1-butin, prin cicloadiție intermoleculară 1,3, formează un poli-1, 2, 3-triazol, conform schemei



Și alți monomeri pot forma poli-1, 2, 3-triazoli de același tip, polimerizarea avînd loc în condiții diferite de temperatură, durată și solvent, în funcție de monomerul utilizat. Acești polimeri sînt mai solubili decît poli-1, 2, 4-triazolii.

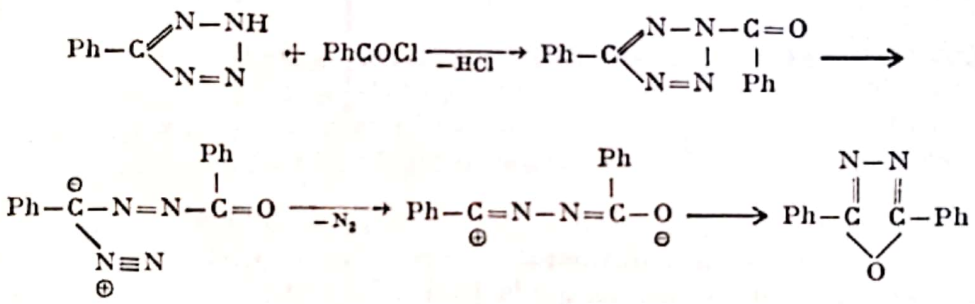
S-au preparat și polibenzo-1, 2, 3-triazoli printr-o reacție în două faze [141]. Prin cuplarea unor săruri de aril-bis-diazoniu cu *p*-fenilendiamină în soluție neutră se formează polimeri azo. Prin oxidarea acestora cu un complex al unei sări de cupru și amoniu, polimerii azo trec în poli-1,2,3-triazoli după schema



3.9. POLI-1,3,4-OXADIAZOLI

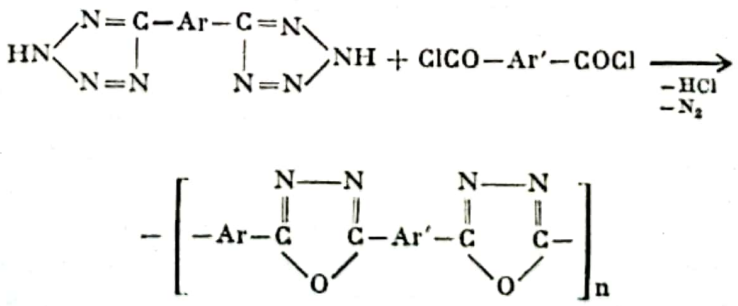
Poli-1, 3, 4-oxadiazolii (POD) sînt o clasă de polimeri heterociclici studiaţi de numeroşi cercetători, datorită proprietăţilor lor deosebite de rezistenţă termică şi chimică. Sinteza lor se poate realiza prin trei procedee diferite : 1) policondensare într-o singură fază ; 2) policondensare în două faze, în care reacţia iniţială conduce la un polimer liniar, iar structura oxadiazolică apare în etapa următoare, de obicei prin ciclodeshidratare termică sau chimică, şi 3) policondensare plecînd de la monomeri ce conţin ciclul oxadiazolic preformat.

Huisgen şi colab. [142], cercetînd stabilitatea azolilor, arată că 5-feniltetrazolul în prezenţa clorurii de benzoil deschide ciclul, formînd un intermediar ipotetic de structură ilidică, care prin eliminare de azot se ciclizează la oxadiazol ca un randament foarte bun [143] :



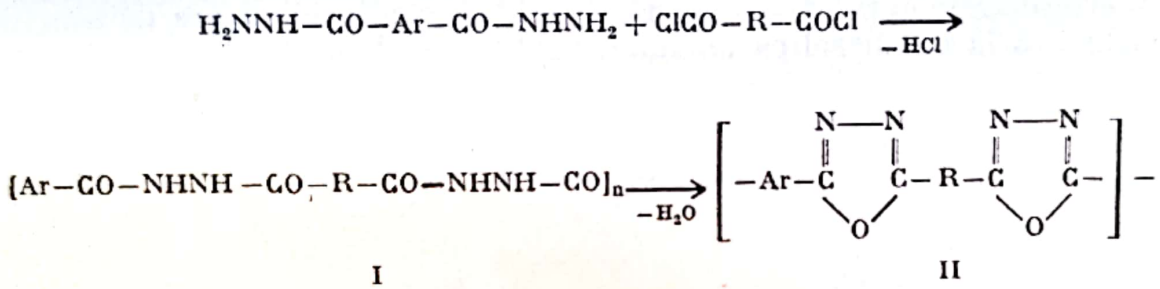
Prin repetarea reacţiei dintre 5-feniltetrazol şi *p*-cianbenzoilclorură se formează poliaril-oxadiazoli, conţinînd cicluri alternante de benzen şi 1, 3, 4-oxadiazoli [144]. Aceşti polimeri nu au fost caracterizaţi de autorii lor.

Reacţia de mai sus a fost utilizată cu succes de Abshire şi Marvel [132], care obţin poli-1, 3, 4-oxadiazoli prin tratarea bis-tetrazolilor cu dicloruri acide, după schema



Aceşti polimeri, obţinuţi printr-o reacţie într-o singură fază, sînt solubili numai în acid sulfuric şi au greutăţi moleculare mici (6000). Deşi stabilitatea lor termică este ridicată, ei nu au putut fi aplicaţi pentru obţinerea de filme sau de fibre.

Un studiu mai vast asupra poli-1, 3, 4-oxadiazolilor (POD) privind sintezele, proprietăţile şi aplicaţiile acestor polimeri, a fost făcut de Frazer şi Wallenberger [5], care prepară POD printr-o sinteză în două faze. Prin tratarea dihidrazidelor aromatice cu dicloruri acide, alifatice sau aromatice în solvenţi dipolari la temperaturi joase, se formează în prima fază polihidrazide (I). Aceşti prepolimeri I solubili şi cu greutăţi moleculare înalte trec, printr-o reacţie de deshidratare termică sau chimică, în POD II insolubili :

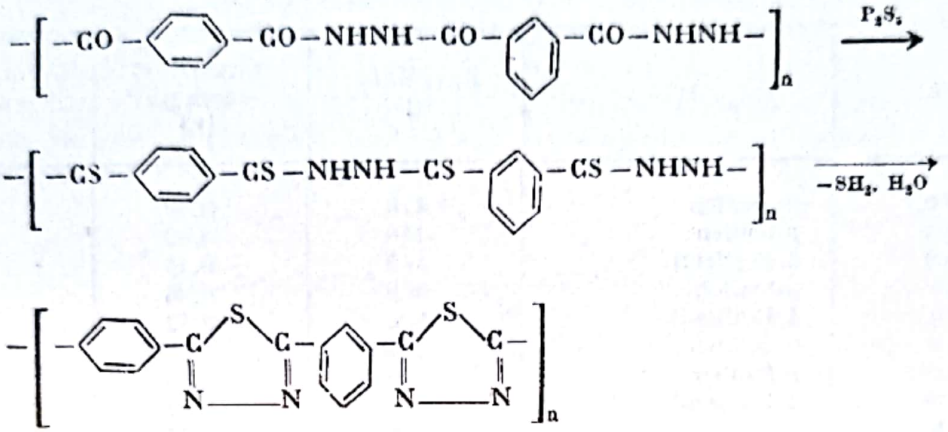


Polihidrazidele aromatice se înmoaie între 320 şi 400°, dar aceste temperaturi nu reprezintă temperaturile reale de topire, deoarece în timpul încălzirii are loc şi o ciclizare a lor la POD, datorită deshidratării. Proprietăţile termice ale unei serii de polihidrazide şi poli-1, 3, 4-oxadiazoli au fost studiate, utilizîndu-se ATD şi ATG [145]. S-au măsurat vitezele de conversie a polihidrazidelor în POD corespunzători. În general, pierderile în greutate se petrec în trei etape distincte, corespunzînd la a) pierderile de apă absorbită, b) ciclodeshidratarea termică şi c) descompunerea *in situ* a POD formaţi. Poli-1, 3, 4-oxadiazolii prezintă o pierdere în greutate mică în jur de 700°, corespunzătoare descompunerii şi volatilizării substratului însuşi. Datele obţinute arată clar că prezenţa legăturilor C—C alifatice în lanţul principal al polimerului reduce temperatura la care se manifestă descompunerea POD. Diagramele termice diferenţiale corespunzătoare dau rezultate complementare privind transmisia de fază în polimeri şi indicînd, în general, că POD formaţi se descompun înainte de a atinge punctul de topire intrinsec.

Grupa hidrazidică suferă un proces de enolizare în mediu bazic, polihidrazidele de formă enolică avînd o culoare galbenă. Culoarea se explică prin efectul conjugării neîntrerupte dintre ciclurile aromatice şi cele oxadiazolice.

Polihidrazidele formează cu metalele bivalente (Ni^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}) chelaţi, proprietate folosită pentru întărirea fibrelor polihidrazidice şi care se realizează prin tratarea acestora cu soluţii de săruri metalice [5].

Prin tratarea polihidrazidelor cu pentasulfură de fosfor într-un solvent bazic, ca piridina, se obţin politiohidrazide, care prin deshidratare pot fi convertite în politiadiazoli:



Politiadiazolii se bucură de o înaltă stabilitate termică. Astfel, o fibră polihidrazidică, pe bază de acid tereftalic şi izoftalic, la tratare cu pentasulfură de fosfor trece în fibră polioxotiohidrazidică şi, supusă unui tratament termic la 250—255°, formează o fibră politiadiazolică [146].

Poli-1,3,4-oxadiazolii obţinuţi din polihidrazide au o rezistenţă termică şi oxidativă mai bună decît alţi produşi poliheteroaromatici şi nu se descompun în aer pînă la 450°. Numai POD care conţin segmente alifatice în lanţ se topesc sub 300°, dar pot forma pelicule şi filme. Prelucrarea polioxadiazolilor aromatici se realizează în stadiu de polihidrazide, acestea fiind mai uşor fuzibile şi solubile. Fibrele din POD sînt termic stabile şi îşi păstrează proprietăţile lor iniţiale pînă la temperaturi de 400° [147].

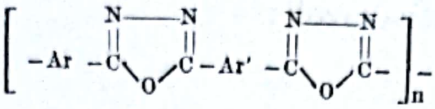
Alţi poli-1,3,4-oxadiazoli cu structuri asemănătoare au fost obţinuţi de Iwakura şi colab. [148], utilizînd aceiaşi produşi de plecare, iar ca agent de condensare şi solvent acidul sulfuric sau PPA. Procedeul a fost utilizat şi pentru prepararea de POD alifatici [149]. Polimerii au fost caracterizaţi prin microanalize, viscozităţi inerente, diagrame de difracţie cu raze X, spectre IR şi ATG, ATD. Polimerii prezintă în general greutăţi moleculare mari.

Aceiaşi autori [150] prepară şi polioxadiazoli conţinînd în lanţ cicluri piridinice. În acest scop, sintetizează acizi piridin-2, 5-dicarboxilici, care prin tratare cu hidrazină sau dihidrazide, în soluţie de acid sulfuric sau PPA, formează polimeri. Structurile produşilor rezultaţi nu sînt formate în întregime din cicluri 1,3, 4-oxadiazolice, deoarece ciclizarea nu este completă de-a lungul lanţului macromolecular, iar greutatea lor moleculară este în general mică.

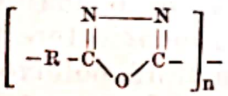
Unishi şi Hasegawa [151] prepară poli-1,3,4-oxadiazoli alifatici cu greutăţi moleculare mari, printr-un procedeu diferit. Esterii difenilici ai

Tabela 12

Poli-1,3,4-oxadiazoli [192]

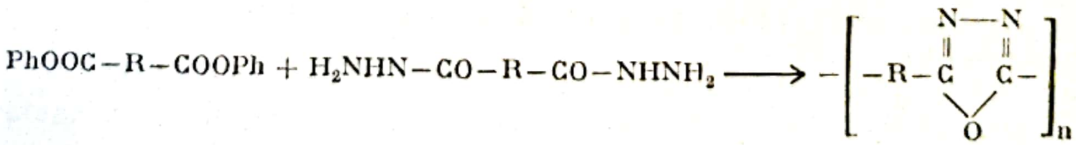


Ar	Ar'	P. fuziune °C	Viscozitate inerentă [η]	Lit.
m-Fenilen	*m*-fenilen	410	0,40	192
m-Fenilen	*p*-fenilen	450	0,52	,,
m-Fenilen	4,4'-difenil	460	0,48	,,
p-Fenilen	*p*-fenilen	500	0,26	,,
p-Fenilen	4,4'-difenil	500	0,42	,,
Piridin	*m*-fenilen	400	0,43	,,
Piridin	*p*-fenilen	470	0,26	,,
m-Fenilen	4,4'-difenil-oxid	380	0,32	,,
p-Fenilen	,, ,,	400	0,44	,,
Piridin	,, ,,	470	0,48	,,



R	P. fuziune °C	Viscozitate inerentă [η]	Lit.
p-Fenilen	450 desc.	1,8	185
m-Fenilen	400 desc.	0,5	,,
$(CH_2)_4$	250	—	186
$(CH_2)_6$	150	—	,,
$(CH_2)_8$	115	0,95	,,
$(CH_2)_{16}$	112	—	,,

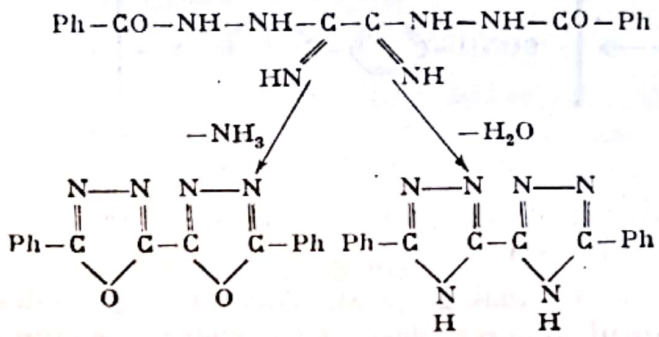
acizilor dicarboxilici şi hidrazina sau dihidrazide în cantităţi echimoleculare sînt polimerizate prin topire:



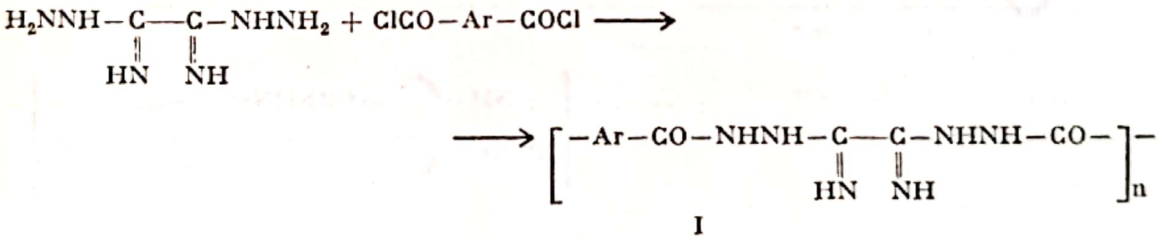
$R = (CH_2)_n$

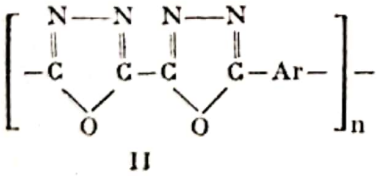
Polioxadiazolii alifatici sînt solubili în DMF, *m*-cresol, benzen şi pot fi turnaţi în filme din soluţii, iar din topitură se trag fire. S-au obţinut

POD cu greutăţi moleculare mari prin polimerizarea în topitură a polihidrazidelor cu greutăţi moleculare mici. Polihidrazidele acizilor aromatici, izoftalic sau tereftalic, se degradează la topire, iar cele ale acidului adipic se reticulează. Saga şi Shono [152] obţin POD prin policondensarea interfacială a diclorurilor acide cu oxalamidrazona. Studiile pe modele au arătat că N-benzoiloxalamidrazona poate fi transformată fie în 1,3,4-oxadiazol, fie în 1,2,4-triazol, după condiţiile de reacţie. La încălzire cu acid dicloracetic are loc eliminare de amoniac şi formarea ciclului oxadiazolic, iar la încălzire la 300° şi presiune redusă se elimină apa, formîndu-se triazolul, conform schemei



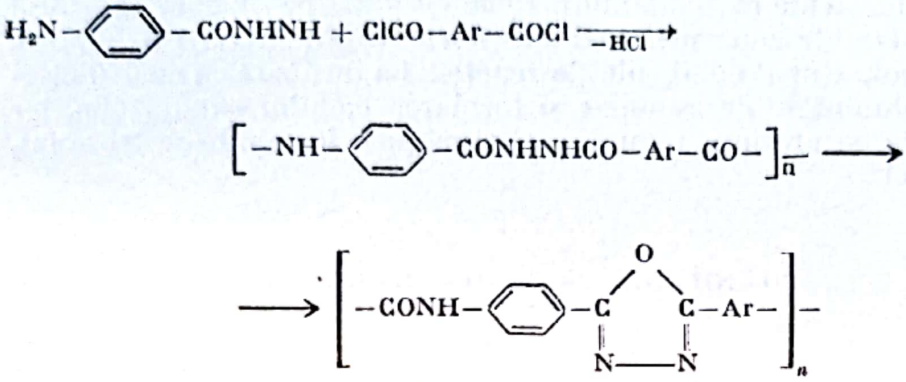
Lucrînd cu dicloruri acide şi oxalamidrazonă în soluţie de DMF, se formează POD II :





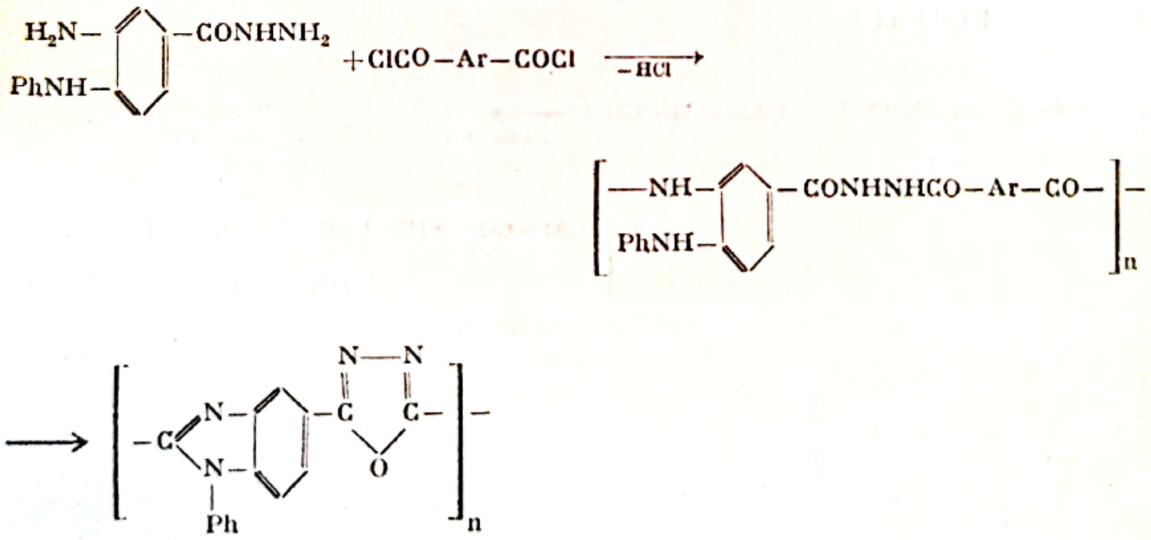
La încălzirea poli-N-acilamidrazonelor I cu acid dicloracetic are loc eliminarea de amoniac şi formarea de POD. Totuşi, în unele cazuri se formează şi polimeri care conţin în lanţ, alături de ciclurile oxadiazolice, şi cicluri triazolice. Alte tipuri de poli-1,3,4-oxadiazoli au fost preparaţi de Culbertson şi Murphy [153]. Aceşti autori utilizează ca produs de plecare

4-aminobenzhidrazida, pe care o supune policondensării cu clorurile acizilor aromatici, obţinînd polioxadiazol-amide, conform schemei



Polimerii obţinuţi astfel, au greutăţi moleculare înalte şi sînt solubili în solvenţii amidici şi DMSO.

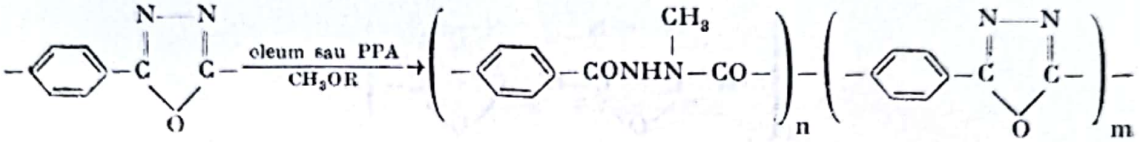
Printr-o reacţie analogă s-au sintetizat şi poli-1,3,4-oxadiazoli, conţinînd în lanţul macromolecular şi cicluri benzimidazolice [154]:



Policondensarea se efectuează în soluţii de NMP la temperaturi joase, apoi în DMF la 55°. Datorită posibilităţii monomerilor de a intra în lanţ prin aranjare „cap-cap" sau „cap-coadă", nu se poate preciza structura unităţii care se repetă. Polimerii prezintă o bună stabilitate termică.

Alţi poli-1,3,4-oxadiazoli, conţinînd în lanţ legături eterice, au fost sintetizaţi de Korşak şi colab. [155]. De asemenea au fost obţinuţi şi poli-(ferocilen-1,3,4-oxadiazoli) [156].

Poli-*p*-fenilen-1,3,4-oxadiazolii în soluţie de oleum sau PPA suferă o deschidere de ciclu în prezenţa agenţilor de metilare, trecînd în polihidrazide N-metilate [157]:



Gradul de deciclizare a fost evaluat prin hidroliza acidă a polimerilor. Produsele de degradare sînt acidul tereftalic, hidrazina şi metilhidrazina. Culoarea variază în funcţie de numărul ciclurilor oxadiazolice din lanţ: polimerii care conţin un număr mai mare de cicluri sînt galbeni, însă, pe măsură ce ciclurile se deschid, culoarea tinde spre alb. Pe cînd polioxadiazolii sînt insolubili şi infuzibili, N-metilpolihidrazidele sînt solubile în *m*-cresol, acid dicloracetic, DMAc şi DMSO şi formează filme din aceste soluţii. Poli-N-metilhidrazidele care conţin şi cicluri oxadiazolice prezintă diferenţe de solubilitate şi de puncte de topire în funcţie de gradul de deciclizare, după cum reiese din tabela 13.

Tabela 13 [157]

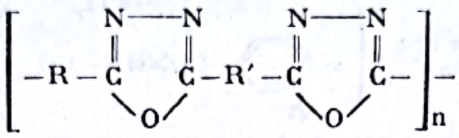
Grad de deciclizare %	P. topire °C	Solubilitate		
		acid dicloracetic	*m*-cresol	DMAc
35	infuz.	+	—	—
41	infuz.	+	—	—
43	infuz.	++	+—	—
45	infuz.	+++	+—	—
47	infuz.	+++	+	—
60	infuz.	+++	++	+
70	infuz.	+++	++	+—
74	310—321	+++	+++	+
83	310—321	+++	+++	+
86	307—320	+++	+++	+
90	307—320	+++	+++	+

3.9.1. POLI-1,3,4-OXADIAZOL-AMIDE

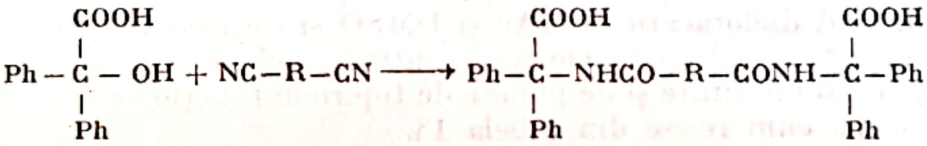
Studiile întreprinse de Frazer [5] şi Marvel [132] au condus la sinteze de POD a căror catenă macromoleculară era formată numai din cicluri

oxadiazolice şi aromatice. Aceşti polimeri nu se topesc pînă la 500°; fiind în acelaşi timp şi insolubili, se pretează greu la aplicări practice.

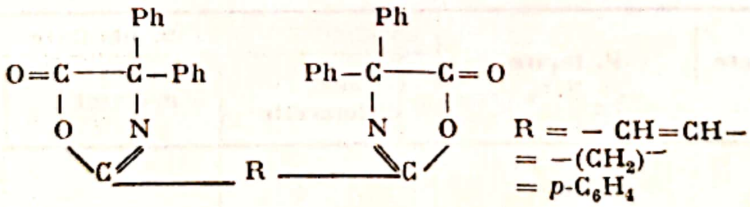
Zugrăvescu şi colab. [158]—[161] au căutat să sintetizeze polimeri în a căror structură moleculară ciclurile oxadiazolice şi aromatice să fie legate prin radicali R şi R'. Prin alegerea după anumite criterii a radicalilor, s-a urmărit să se obţină polimeri cu catenă mai puţin rigidă, mai solubili şi mai termoplastici:



O primă cale investigată a avut la bază reacţia de policondensare a 2,2'-bis-azlactonelor cu hidrazina [158]. Pentru aceasta s-au sintetizat cu bune randamente bis-azlactone (II) din acidul benzilic şi nitrili aromatici sau alifatici (I):

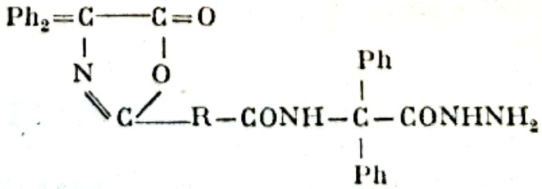


I

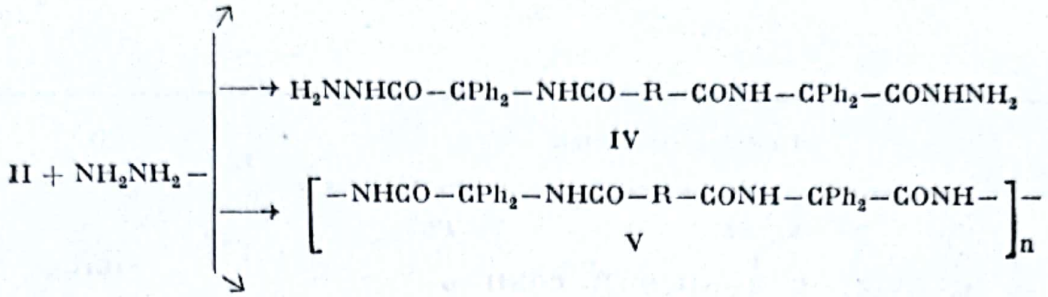


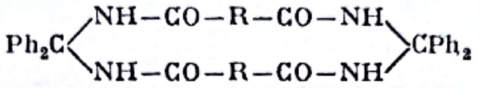
II

Produsul bis-azlactonic (II) prin tratare cu hidrazina ar putea conduce la patru combinaţii diferite:



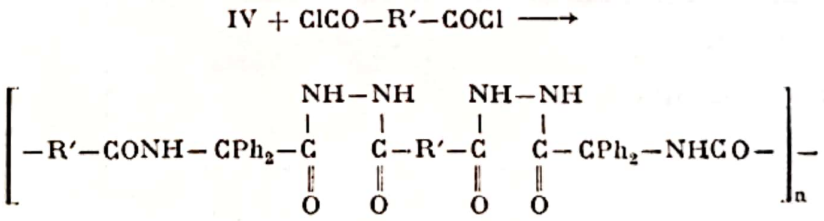
III



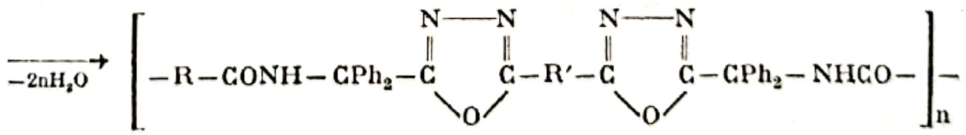


VI

În condiţii experimentale determinate s-au obţinut fie monohidrazida III, fie dihidrazida IV. Din motive care teoretic pot fi explicate, nu s-a reuşit izolarea polihidrazidei V, care, de fapt, era scopul acestor încercări. Această dificultate a fost însă ocolită, făcînd să reacţioneze mai departe IV cu dicloruri acide, obţinînd polihidrazidele VII, care conţin în catenă o secvenţă ordonată de resturi de aminoacizi, hidrazină şi acizi dicarboxilici. Prin ciclodeshidratare termică a polihidrazidei VII se obţin polioxadiazolamide VIII, cu puncte de topire cuprinse între 270 şi 280°, solubile în solvenţi polari.



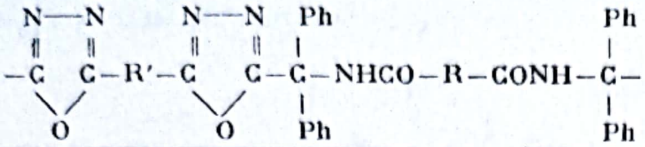
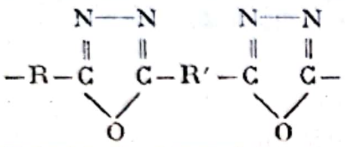
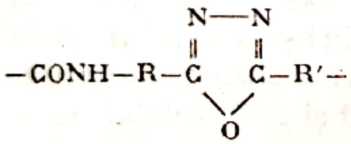
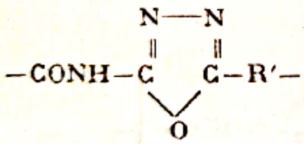
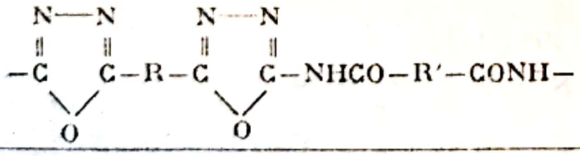
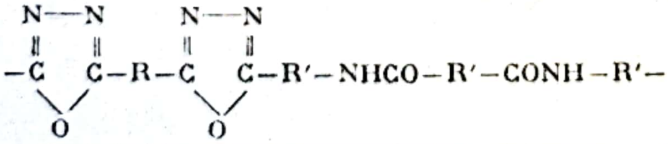
VII



VIII

Acest procedeu de sinteză a fost simplificat, utilizînd reacţia de condensare a dihidrazidelor cu diiminoeteri [159].

Tabela

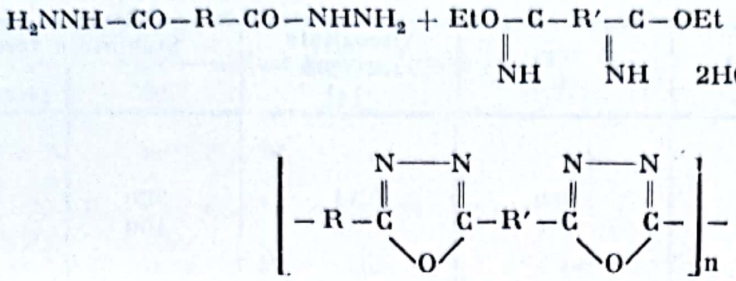
Unitatea structurală	R
	$(CH_2)_4$
,,	p-C_6H_4
	$(CH_2)_2$
,,	$(CH_2)_8$
	p-C_6H_4
,,	p-C_6H_4
	
,,	
	p-C_6H_4
	$(CH_2)_4$
,,	p-C_6H_4

14

poliamide [158]

R'	Ponderea unităţii	P. topire °C	Viscozitate inerentă [η]	Stabilitate termică °C	Stabilitate termică pierdere %
p-C_6H_4	686	360	0,14	300 400	11,3 74
p-C_6H_4	706	210	0,10	300 400	11,9 67
p-C_6H_4	250	300	0,16	300 400	8 28,8
p-C_6H_4	326	300	0,35	300 400	8 29
$(CH_2)_4$	243	274	0,10	300 400	16 25
p-C_6H_4	263	350	0,15	300 400	1,3 6,2
p-C_6H_4	187	350	0,21	300 400	
m-C_6H_4	187	350	0,25	300 400	
p-C_6H_4	374	350	0,26	300 400	
p-C_6H_4	506	350	0,80	300 400	11 16
p-C_6H_4	526	350	0,09	300 400	6,6 9

S-a reuşit să se obţină într-o etapă de sinteză POD după schema



IX

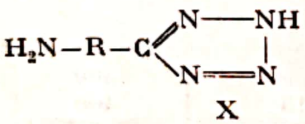
a. R = $(CH_2)_2$ R′ = p-C_6H_4

b. R = $(CH_2)_8$ R′ = p-C_6H_4 sau m-C_6H_4

c. R = $CPh_2 - NHCO(CH_2)_4CONH$ R′ = p-C_6H_4

Unele caracteristici ale acestor polimeri sînt date în tabela 14.

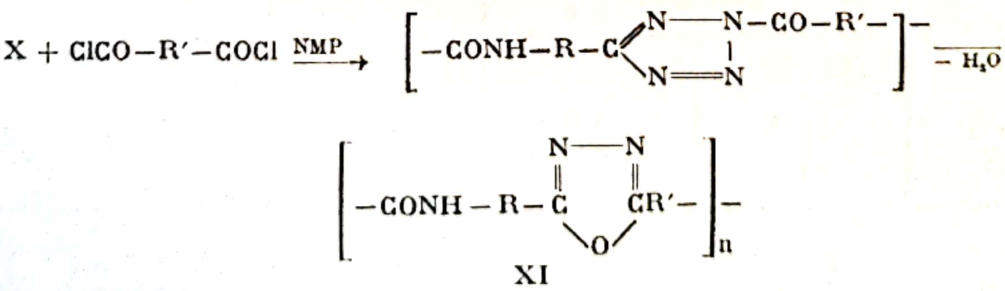
În continuarea cercetărilor avînd drept obiectiv sinteza polimerilor termostabili de structură polioxadiazolo-amidică, s-a încercat reacţia de condensare a unui derivat aminotetrazolic cu clorurile acizilor dicarboxilici [161], [162]:



X

a. R = CH_3, b. R = p-C_6H_4, c. R = –

Cel mai reactiv dintre aceşti derivaţi s-a dovedit a fi Xc (5-aminotetrazolul), în timp ce reactivitatea lui Xa este extrem de redusă. În condiţii experimentale determinate, Xc şi Xb reacţionează cu clorurile acide în prezenţa piridinei, conducînd la polioxadiazolii XI:



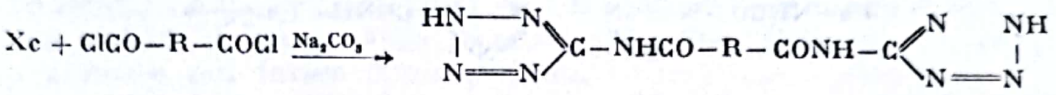
XI

b. R = p-C_6H_4 R′ = $(CH_2)_4$

b. R = ,, R′ = p-C_6H_4

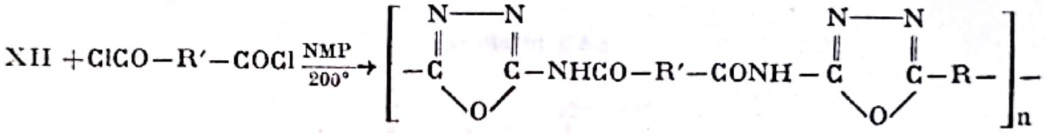
c. R = – R′ = ,,

S-au obţinut prin acest procedeu polimeri avînd catena formată dintr-o succesiune de cicluri oxadiazolice, alternînd cu nuclee benzenice şi grupări metilen, conţinînd grupe amidice între unităţi. S-a imaginat şi un alt procedeu pentru a construi catena macromoleculară de un tip diferit. Astfel, dacă 5-aminotetrazolul este tratat cu dicloruri acide în prezenţa carbonatului de sodiu la temperatura ambiantă, se obţine prin policondensare interfacială în primul stadiu un ditetrazol XII, deoarece în aceste condiţii reacţionează numai gruparea exociclică NH_2. Produsul XII tratat cu dicloruri acide trece în polimerul XIII:



XII

R = *p*, *m*-C_6H_4; $(CH_2)_4$



XIII

a. R = *p*-C_6H_4 R′ = *p*-C_6H_4

b. R = $(CH_2)_4$ R′ = *p*-C_6H_4

Polioxadiazolii obţinuţi prin cele două variante sînt insolubili în solvenţii obişnuiţi şi greu solubili în DMF şi NMP. Punctele de topire sîn

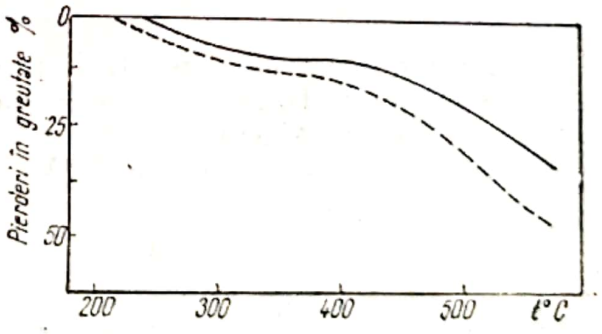


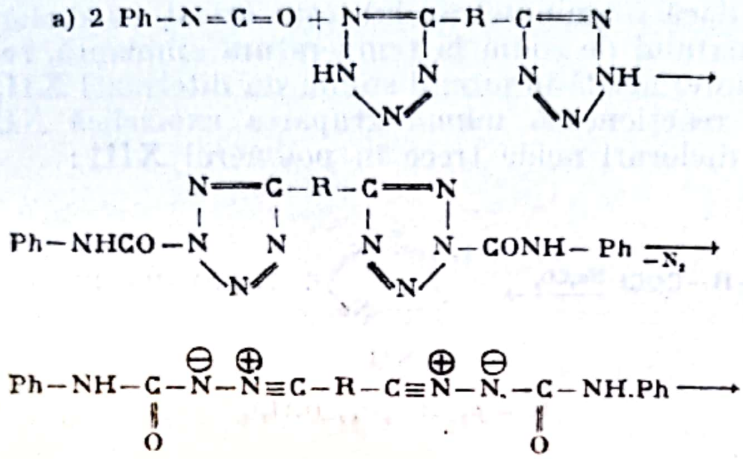
Fig. 9. — ATG la poli-1,3,4-oxadiazolamide:

··· *XIII* a;
··· *XIII* b.

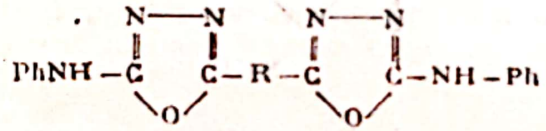
cuprinse între 300 şi 350°, în funcţie de R şi R′. Stabilitatea termică a doi polimeri este ilustrată în figura 9.

În continuarea cercetărilor asupra polioxadiazolilor s-a imaginat şi o altă cale de sinteză. S-a studiat reacţia de poliadiţie a diizocianaţilor la ditetrazoli [162]. Pentru stabilirea parametrilor de reacţie s-au preparat

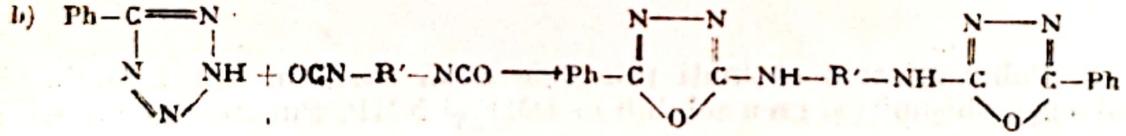
în primul rînd două modele prin acțiunea a) izocianatului de fenil și un derivat ditetrazolic și b) fenil-tetrazolului cu un diizocianat:



(A′) nitriluree

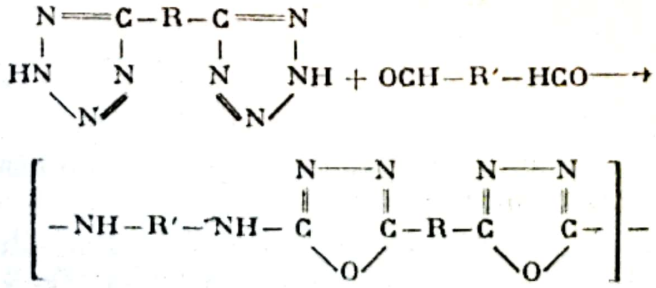


A



B

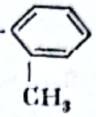
Extinderea acestor reacții la produșii difuncționali conduce la poli-1,3, 4-oxadiazoli. În acest caz se formează un intermediar nestabil, o polinitriluree de tip A′ care printr-un aranjament intramolecular formează polioxadiazolul cu structura XIV:



XIV

a. $R = (CH_2)_n$ $R' = C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4$

$R = p\text{-}C_6H_4$

b. $R = (CH_2)_n$ $R' =$ 

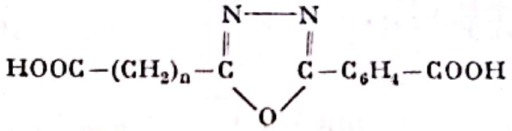
$R = p\text{-}C_6H_4$

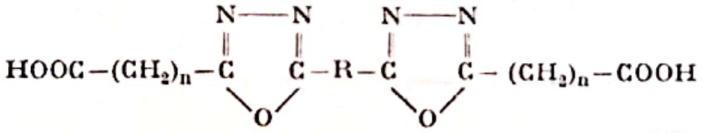
c. $R = (CH_2)_n$ $R' = (CH_2)_6$

$R = p\text{-}C_6H_4$

În funcţie de natura radicalilor R şi R', punctele de topire se situează între 240 şi 350° şi viscozităţile inerente 0,2 — 0,3. Polimerii ce conţin unităţi alifatice pot forma filme şi fibre.

Pentru a obţine poli-1,3,4-oxadiazol-amide, Saotome şi Sato [163] prepară acizi dicarboxilici cu ciclul oxadiazolic preformat prin reacţia cunoscută dintre *o*-esteri şi hidrazide [164]. Aceşti acizi pot avea 1 sau 2 cicluri oxadiazolice :

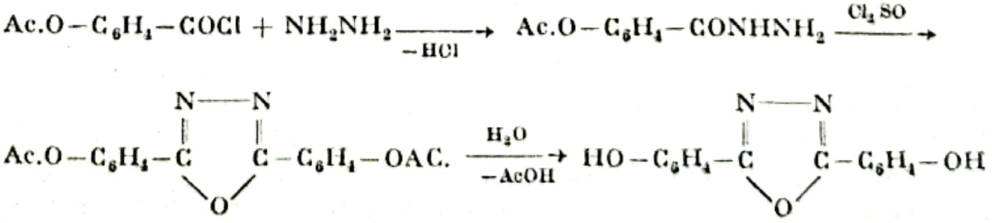




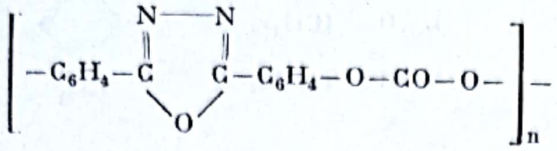
Din aceşti acizi şi *p*-xililendiamină, prin încălzire la 280—300°, se obţin poliamide-oxadiazoli. Polimerii sînt în general insolubili în *m*-cresol, solubili în acid sulfuric şi au puncte de topire în jur de 350°. S-au obţinut şi copoliamide cu poliamide alifatice, avînd greutăţi moleculare mari.

3.9.2. POLI-1,3,4-OXADIAZOL-ESTERI

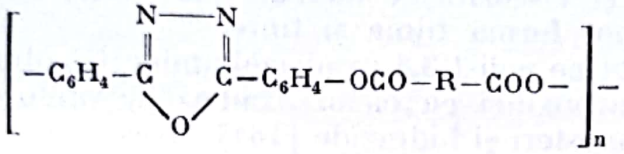
Iwakura şi colab. [165] au preparat doi noi bis-fenoli, conţinînd un ciclu oxadiazolic, şi anume 2,5-bis (*p*-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol şi 2,5-bis (*m*-hidroxifenil)- 1,3,4-oxadiazol, tratînd acizii *m*- şi *p*-hidroxibenzoici cu hidrazină :



Prin policondensarea interfacială a acestor bis-fenoli cu fosgen sau prin transesterificare cu difenilcarbonaţi, se obţin policarbonaţi :



În mod similar s-au preparat poliesteri din esteri difenilici :



Policarbonaţii şi poliesterii sînt insolubili în toţi solvenţii organici şi arată un grad înalt de cristalinitate. Aceşti polimeri, conţinînd cicluri oxadiazolice, au puncte de topire mai ridicate decît polimerii derivaţi din bis-fenolul A. Stabilitatea termică a policarbonaţilor şi poliesterilor este reprezentată în figura 10.

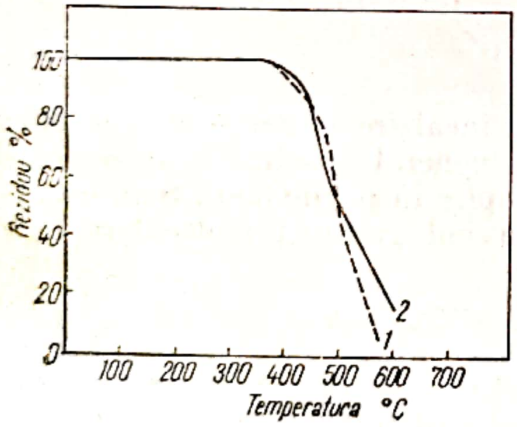
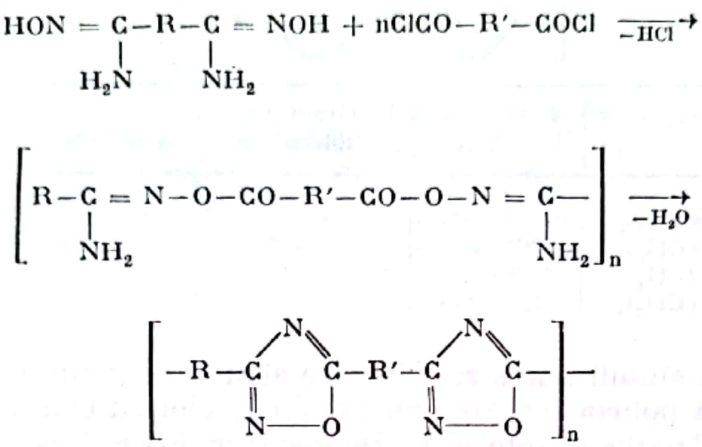


Fig. 10. — Stabilitatea termică la : *1* — poli-1,3,4-oxadiazol-ester ; *2* — poli-1,3,4-oxadiazolcarbonat.

3.10. POLI-1,2,4-OXADIAZOLI

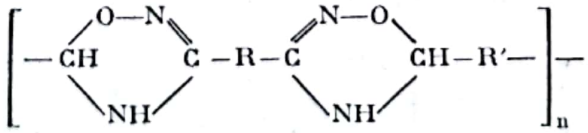
Polimerii conţinînd în lanţul principal ciclul 1,2,4-oxadiazolic au fost mai puţin cercetaţi. Era interesant să se compare proprietăţile lor cu ale poli-1,3,4-oxadiazolilor şi să se elucideze relaţiile dintre structura ciclului oxadiazolic şi proprietăţile polimerilor. În acest scop, Korşak şi colab. [166] au preparat poli-1,2,4-oxadiazoli ((POD)-2) din diamidoxime şi

dicloruri acide; în primul stadiu se formează poli (O-aciloilamidoxime), care pot fi convertite în (POD)-2 prin ciclodeshidratare termică:



S-au utilizat ca substanţe de plecare oxalamidoxima şi diclorura acidului 4,4'-dicarboxidifeniloxidului. Policondensarea s-a făcut în soluţie de HMPA la temperaturi joase. Poli (O-acilamidoxima) este insolubilă în DMF, DMSO, THF şi se dizolvă în acid sulfuric cu descompunere. Prepolimerul a fost deshidratat în vacuum la 200° şi se constată că poliacilamidoximele se deshidratează în condiţii mai blînde decît polihidrazidele. (POD)-2 este solubil în acid sulfuric; viscozitatea inerentă este 0,2 şi analiza termogravimetrică arată o stabilitate mai slabă decît a (POD)-3 corespunzător.

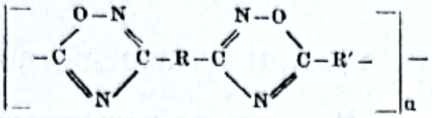
Şi alţi autori [167] au preparat acelaşi tip de polimeri, variind compuşii iniţiali şi condiţiile de reacţie. Diamidoximele cu dicloruri acide, solvite într-un amestec de benzen şi DMF în prezenţa piridinei ca acceptor acid, se policondensează, formînd poli (O-aciloilamidoxime). Ciclizarea acestora se efectuează prin topire cu Cl_2Zn ca o reacţie polimer-analogă. Amidoxima tereftalică formează cu diclorura tereftalică politereftaloilamidoxima, care este infuzibilă şi insolubilă şi nu a putut fi ciclizată. Prin policondensarea diamidoximelor cu dialdehide, se formează poli-1,2,4-oxadiazoline:



Polimerii se prezintă sub forma de răşini galben-brune, solubile în DMF la cald, şi se topesc la temperaturi relativ joase. Tabela 15 redă punctele de topire şi greutăţile moleculare ale unor (POD)-2.

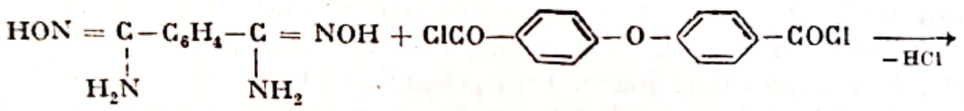
Tabela 15

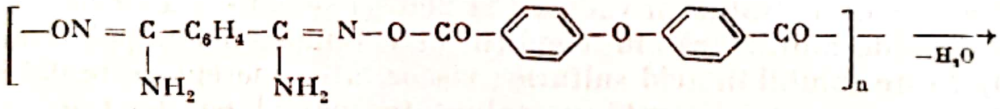
Poli-1,2,4-oxadiazoli [167]

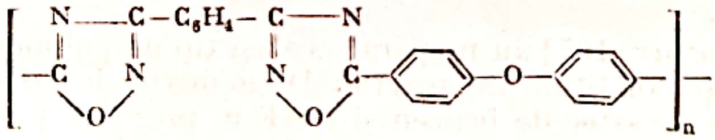


R	R'	P. fuziune °C	Greutate moleculară	Grad de polimerizare	Grad de ciclizare
$(CH_2)_4$	$(CH_2)_4$	98–102	1 770	6	100
$(CH_2)_8$	$(CH_2)_4$	92–96	1 860	5	100
$(CH_2)_8$	C_6H_4	210–214	1 980	5	100
C_6H_4	$(CH_2)_4$	238–245	—	—	70–75

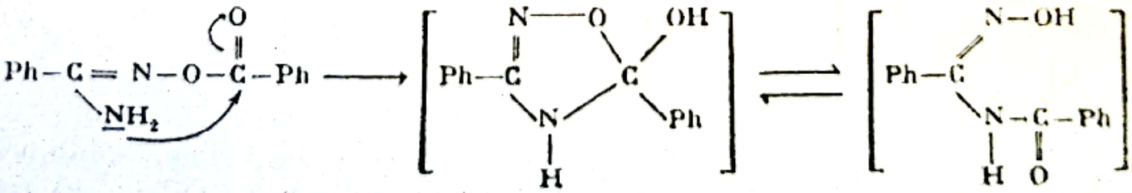
Pentru a stabili unele relaţii între structură şi proprietăţi, Dokoshi [168] a studiat policondensarea bis-amidoximelor cu clorura acidului 4,4'-difeniloxidicarboxilic în soluţie la temperaturi joase. Reacţia are loc după ecuaţiile



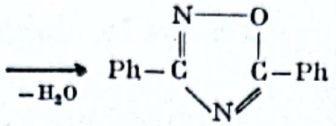




Ciclopolicondensarea este precedată de formarea polieter-O-aciloilamidoximei, un precursor liniar, care, printr-un tratament termic, trece într-un polieter-1,2,4-oxadiazol complet aromatic. Descompunerea începe în aer la 310°. S-a cercetat mecanismul reacţiei de ciclodeshidratare pe modele şi s-a arătat că prin atacul nucleofil al grupei amino la carbonilul esteric se formează un intermediar ciclic, ce se găseşte în echilibru cu structura deschisă (a), în care grupa benzoil s-a transpus la gruparea aminică:



(a)



Analiza termică diferențială (ATD) sugerează că ciclodeshidratarea are loc între 100 și 250° pentru poli-1,2,4-oxadiazolii aromatici, iar desfacerea heterociclului are loc în jur de 310—390° (fig. 11).

Prin ATG s-a stabilit că poli-1,2,4-oxadiazolii (POD)-2, complet aromatici, rezistă în azot și în aer pînă la 300°; descompunerea începe la 310°, urmînd o pierdere de 40% pînă la 400° (fig. 12).

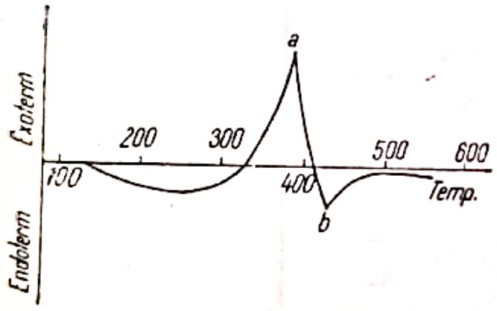


Fig. 11. — ATD la poli-1,2,4-oxadiazoli.

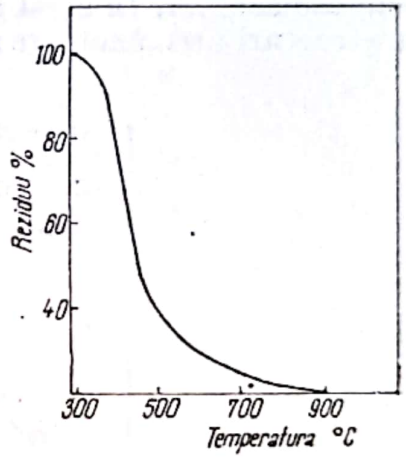
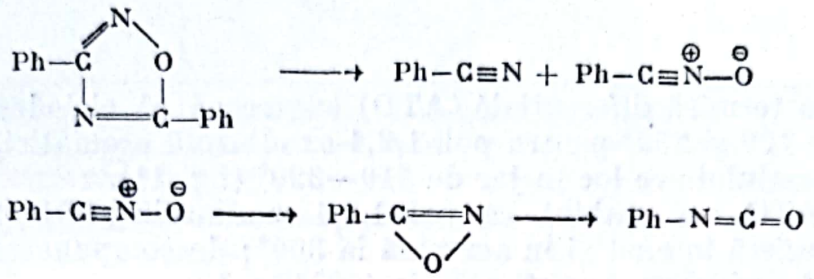


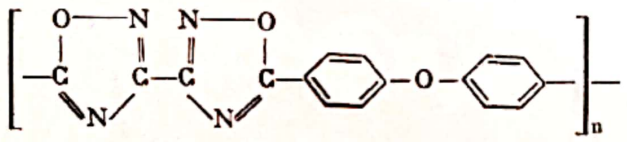
Fig. 12. — ATG la poli-1,2,4-oxadiazoli.

Dacă se compară aceste date cu cele obținute pentru alți poliheterocicli, ca: benzoxazoli, benzimide și benzoxazinone, se observă că termostabilitatea este mai redusă la sistemele ciclice necondensate cu ciclul benzenic ca oxadiazolul, triazolul și tiadiazolul. Această diferență se datorește faptului că stabilizarea prin rezonanță a orbitalilor electronilor în sistemele heterociclice simple este mai redusă decît în sistemele condensate, iar rigiditatea moleculei polimerului descrește, afectînd în mod implicit stabilitatea termică. De asemenea și simetria moleculară a sistemului 1,3, 4-oxadiazolic față de a 1,2, 4-oxadiazolului contribuie la scăderea stabilității termice. Scindarea 1, 2, 4-oxadiazolului este privită ca o reacție inversă reacției de adiție 1, 3-dipolară a benzonitriloxidului și a benzonitrilului pentru a da 3,5-difenil-1,2,4-oxadiazol [169]. Printre compușii de descompunere a acestuia s-au găsit benzonitril și fenilizocianat, ceea ce a con-

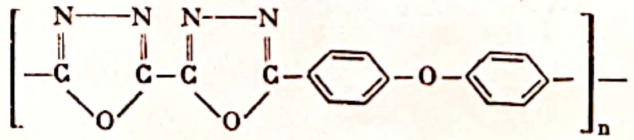
dus la presupunerea că scindarea are loc după schema



Rode şi colab. [170] au efectuat o lucrare asupra termostabilităţii polioxadiazolilor. În acest scop ei au studiat (POD)-2 şi (POD)-3, produşi cu structuri asemănătoare :



(POD)-2



(POD)-3

Autorii constată că izomeria ciclului influenţează mult termostabilitatea polimerilor din această clasă. În cazul (POD)-2, pierderile în greutate la încălzirea în vacuum apar la 220—230°, în timp ce la (POD)-3 descompunerea începe cu 60° mai sus. Variaţiile ce apar la temperaturi mai joase sînt explicate de autori drept completări ale procesului de ciclodeshidratare. Stabilitatea termică a fost cercetată în domeniul 225-500°, degradarea termică s-a efectuat în vacuum (10^{-2}—10^{-3} torr), iar termooxidarea a avut loc sub presiune de oxigen de 120 torr. Produsele de degradare au fost analizate prin cromatografie pe coloană în strat subţire. Produsul gazos de descompunere este un amestec de azot, oxizi de azot, oxid şi bioxid de carbon. Cercetînd mecanismul degradării termice a acestor polimeri, s-a arătat că legăturile cele mai slabe din cicluri sînt legăturile dintre oxigen şi atomii vecini.

Scindarea acestor legături duce la formarea produşilor de oxidare a polimerului. Stabilitatea termică a polioxadiazolilor izomeri este diferită. Produsele de termooxidare sînt identice cu cele de degradare termică. Deoarece în cursul degradării termice efectuate în aer nu se formează

peroxizi sau hidroperoxizi, s-a tras concluzia că oxigenul atmosferic nu are rol de iniţiator în procesul de degradare termică a polioxadiazolilor.

Monsanto [171] a înregistrat un procedeu privind prepararea de poli-1,3,4-oxadiazoli din compuşi heterociclici, de exemplu din 2,5-bis-(*m*-sau *p*-amino-fenil)-1,3,4-oxadiazol şi anhidrida piromelitică. De asemenea, prin policondensarea 2,5-bis-(*m*-carboxifenil)-1,3,4-oxadiazolului sau 2,5-bis-(3,4-diaminofenil)-1,3,4-oxadiazolului cu diaminobenzidina se obţin poli-1,3,4-oxadiazoli. Aceşti polimeri pot forma fibre, care sînt stabile în aer pînă la temperatura de 475°.

Delman [172] a preparat poli-1,3,4-oxadiazoli aromatici, combinaţi cu siliconi, care sînt solubili în solvenţi organici, au o bună flexibilitate şi aderă bine la sticlă şi la suprafeţe metalice. Aceşti produşi sînt stabili în aer pînă la 450°.

BIBLIOGRAFIE

1. C. E. Sroog, *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 1191 (1965).
2. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1373 (1965).
3. G. M. Bower, L. W. Frost, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 5135 (1963).
4. F. Dawans, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3549 (1965).
5. A. Frazer, F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1147, 1157, 1825 (1964).
6. C. Caraculacu, I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 291 (1967).
7. J. Sambeth, F. Grundschober, *Information Chimie*, **36**, 64 (1966).
8. G. F. D'Alellio, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A3**, 425 (1969).
9. B. Vollmert, *Kunstoffe*, **56**, 680 (1966).
10. J. K. Stille, T. Anyos, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1487 (1964).
11. G. P. Gaudemaris, B. Sillion, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 171.
12. Y. Ywakura, K. Uno, S. Hara, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 45 (1965).
13. A. D. Delman, *J. Macromol. Sci.*, **C2**, 153 (1967).
14. C. I. Segal, „High Temperature Polymers", Arnold Publishers, Londra, 1967, p. 7.
15. V. V. Korşak, „Termostoikie Polymeri", Ed. Nauka, Moskva, 1969.
16. J. Preston, W. Black, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 2429 (1967).
17. R. H. Sallé, B. Sillion, G. P. Gaudemaris, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 2903 (1966).
18. W. Batzill, W. Funke, *Makromol. Chem.*, **99**, 1 (1966).
19. J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **62**, 59 (1962).
20. M. Russo, *Materie Plast. Elastomeri*, **33**, 810 (1967); **35**, 47 (1969).
21. J. E. Germain, F. Valadon, *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 1415.
22. Belg. Pat. 635872 dec. 1963; *Chem. Abstr.*, **61**, 13247 (1964).
23. J. Hirao a. all. *Yuki. Sos. Kag. Kyoka*, **23**, 248 (1965), *Chem. Abstr.*, **63**, 531b (1965).
24. W. J. Bailey, E. J. Petter, J. Economy, *J. Org. Chem.*, **27**, 3479 (1962).
25. V. P. Borshlenko, *Neftehimia*, **6**, 450 (1966).
26. J. E. Germain, J. Montreuil, P. Koukos, *Bull. Soc. Chim. France*, 115 (**1959**).
27. H. Hopff, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1333 (1964).
28. A. Charlesby, *Rept. Progr. Phys.*, **26**, 463 (1963).
29. W. N. Edwards, I. M. Robinson, U. S. Pat. 2 710 533, iunie 14 (1955); *C. A.*, **49**, 5753 (1955); ibidem, U. S. *Pat.*, 2 867 609 (1959); *C. A.*, **53**, 8758 (1959).
30. R. J. Reynolds, J. W. Sedon, Macromol. Symp., Tokio, 1966.
31. R. A. Dine Hart, W. W. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 609 (1967).
32. M. Prince, J. Hornyak, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 601 (1966).
33. V. L. Bell, *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 941 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

84. R. D. Stacy, N. P. Loire, H. H. Levine, *Polymer Preprints*, **7**, 161 (1966).
85. T. Shono, M. Hachihamo, K. Shinra, *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 1001 (1967).
86. I. E. Kardaş, A. Ardaşnikov, A. F. Oleinek, *Vysokomol. Soed.*, **8**, 272, 1535 (1966).
87. R. Culbertson, R. Murphy, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 249 (1966).
88. H. Pauly, E. Waltzinger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 3129 (1913).
89. R. M. Neill, D. E. Weiss, D. Villis, *Austr. J. Chem.*, **4**, 477 (1965).
90. B. Krieg, G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **108**, 210 (1967).
91. S. Trofimenko, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3903 (1967).
92. C. Brinker, J. M. Robinsohn, U.S.*Pat.* 2 893 948 (1958) şi U.S.Pat. 2 895 948 (1955); *C. A.*, **53**, 185, 18552 (1963).
93. H. Vogel şi C. S. Marvel, *J. Polymer. Sci.*, **50**, 511 (1961).
94. L. Plummer, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 2559 (1964).
95. R. T. Forster, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 417 (1965).
96. S. Litvak, *Appl. Polymer Symp.*, **3**, 279 (1966).
97. E. L. Strauss, *S. P. I. Journ.*, **22**, 49 (1966).
98. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, *Makromol. Chem.*, **77**, 33 (1964).
99. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 2605 (1964).
100. N. A. Adrova, M. M. Koton, L. L. Prokhorova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **16**, 91 (1966).
101. T. V. Lakshmi, T. V. Narayan, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 5 (1967).
102. C. S. Marvel, *S. P. E. Journal*, **20**, 220 (1964).
103. V. V. Korşak, T. M. Frunze, V. V. Kuraşev, G. S. Lopatina, *Vysokomol. Soed.*, **6**, 1251 (1964).
104. I. A. Iakubovici, G. G. Rozanţev, I. G. Brazi, P. V. Basov, *Vysokomol. Soedin.*, **6**, 838 (1964).
105. V. V. Koraşk, T. M. Frunze, A. A. Izyneev, *Vysokomol. Soedin.*, **8**, 777 (1966).
106. V. V. Korşak, T. M. Frunze, A. A. Izyneev, V. V. Kuraşev, *Vysokomol. Soedin.*, **7**, 285, 1147 (1965).
107. D. N. Gray, G. P. Shulman, R. T. Conley, *J. Makromol. Sci.*, **A 1**, 395 (1967).
108. W. Wrasidlo, H. H. Levine, *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 4795 (1964).
109. G. P. Shulman, W. Lochte, *J. Macromol. Sci.*, **A 1**, 413 (1967).
110. W. Wrasidlo, E. Empey, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 1513 (1967).
111. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukui, *Makromol. Chem.*, **77**, 41 (1964).
112. T. Kurosaki, P. R. Young, *J. Polymer Sci.*, **C 23**, 57 (1968).
113. B. M. Culbertson, R. Murphi, *J. Polymer Sci.*,, **B 6** 241 (1968).
114. J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, C. S. Marvel *J. Polymer Sci.*, **62**, 59 (1962).
115. N. A. Adrova, A. M. Dubovna, M. M. Koton, *Vysokomol. Soedin.*, **6**, 1493 (1964).
116. V. V. Korşak, E. S. Krongaus, A. M. Berlin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **149**, 602 (1963).
117. V. V. Korşak, E. S. Krongaus, *J. Polymer Sci.*, **A 3** 2425 (1965).
118. V. V. Korşak, E. S. Krongaus, *Vysokomol. Soedin.*, **6**, 1078 (1964).
119. M. I. Kabachnik, S. T. Yoffe, K. V. Vatsuro, *Tetrahedron*, **1**, 317 (1957).
120. M. I. Kabachnik, S. T. Yoffe, K. V. Vatsuro, *Tetrahedron*, **12**, 76 (1961).
121. V. V. Korşak, I. Berlin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **152**, 1108 (1963).
122. V. V. Korşak, I. Berlin, *Vysokomol. Soedin.*, **6**, 1087 (1964).
123. V. V. Korşak, I. Berlin, *Vysokomol. Soedin.*, **6**, 1195 (1964).
124. J. B. Schaefer, J. Bertram, *J. Polymer Sci.*, B **3**, 95 (1965).
125. E. V. Neuse, R. K. Grossland, *Chem. Ind. London*, 2005 (1965).
126. C. Chiriac, L. Crivetz, I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1263 (1969).
127. C. Chiriac, L. Crivetz, I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1489 (1967).
128. C. Chiriac, L. Crivetz, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 763 (1969).
129. J. W. Fisher, *J. Appl. Chem.*, **4**, 212 (1954).
130. Y. Iwakura, N. Nakajima, E. Kitani, *Makromol. Chem.*, **44—46**, (1961).
131. R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.*, **93**, 28885 (1960).
132. C. J. Abshire, C. S. Marvel, *Makromol. Chem.*, **44—46**, 388 (1961).
133. J. R. Holsten, M. R. Lilyquist, *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 3905 (1965).
134. M. R. Lilyquist, J. R. Holsten, *J. Polymer Sci.*, **C 19**, 77 (1967).
135. J. K. Stille, F. E. Arnold, *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 4248 (1965).
136. V. V. Korşak, E. S. Krongaus, *Vysokomol. Soedin.*, **9**, 2231 (1967).
137. C. Bülow, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **42**, 1992 (1909).

Scanned with OKEN Scanner

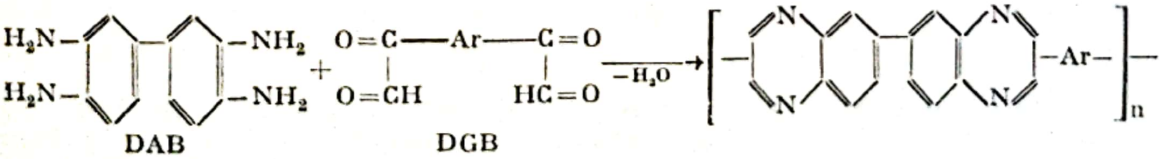
POLIMERI FORMAŢI DIN HETEROCICLI HEXAATOMICI

În căutarea obţinerii de materiale termostabile, au fost cercetaţi de asemenea şi polimerii a căror catenă principală este formată din heterocicli hexaatomici: diazine, benzdiazine, oxazine, triazine, tetrazine ş.a. Dintre heterociclii cu doi atomi de azot s-au efectuat sinteze de polidiazine, şi anume polipirimidine şi polipiridazine, dar mai ales de polibenzdiazine: polichinoxaline şi polichinazolone.

4.1. POLICHINOXALINE

Datorită înaltei stabilităţi termice şi rezistenţei la agenţi chimici a nucleului chinoxalinic [1], polimerii conţinînd acest ciclu au fost larg cercetaţi în ultimii ani. Sinteza polichinoxalinelor a fost efectuată prin două căi: printr-o reacţie de poliheterociclizare a monomerilor tetrafuncţionali, tetramine şi compuşi tetracarbonilici şi prin policondensarea unor monomeri conţinînd ciclul chinoxalinic preformat.

Gaudemaris şi colab. [2] au aplicat pentru obţinerea polimerilor chinoxalinici reacţia Hinsberg [3], care constă în condensarea unei *o*-diamine cu un compus α-dicarbonilic. Prin policondensarea DAB cu 4,4′-diglioxalilbenzen (DGB), în soluţie se formează polichinoxalină, conform reacţiei



S-a cercetat reacţia în diferiţi solvenţi, policondensarea fiind completată printr-o ulterioară încălzire la 375° la presiune redusă. Prin acest tratament, greutatea moleculară creşte şi au loc reticulări, încît solubili-

tatea scade, iar stabilitatea termică este mărită. Polimerii sînt solubili în *m*-cresol, iar stabilitatea termică atît în aer, cît şi în argon este satisfăcătoare (fig. 13).

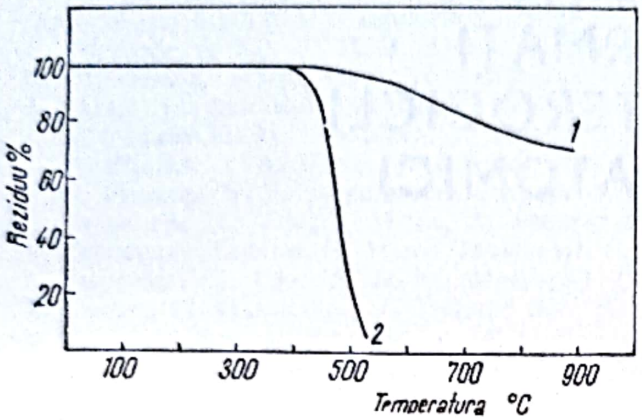


Fig. 13. — ATG la poli-2,2'-(1,4-fenilen)-6,6'-dichinoxalină:

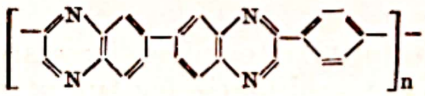
1 — în azot; *2* — în aer.

Stille şi colab. [4]—[8] au studiat acelaşi tip de polimer, sintetizînd numeroase polichinoxaline prin folosirea de diferite tetramine şi derivaţi tetracarbonilici, prin policondensare în soluţie şi în topitură.

DAB şi DGB în soluţie de dioxan formează un precipitat. Acesta, prin încălzire la 250° sub azot (metoda A) sau prin îndepărtarea solventului urmată de încălzire (metoda B), trece într-o polichinoxalină cu greutate moleculară mare.

Tabela 16

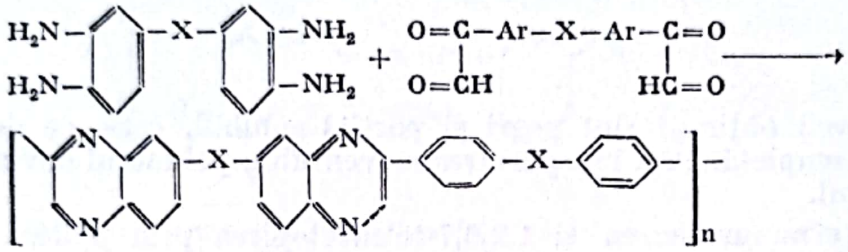
Proprietăţile polichinoxalinelor [4]



Condiţii de polimerizare			Culoare	% solubilităţi		Viscozitate inerentă [η]	ATG	
Solvent	T_1 °C	T_2 °C		H_2SO_4	HMP		Azot°C	Aer°C
Fără solvent	250	—	roşu	100	55	0,67	800	470
		375	negru	71	10	1,28		
Dioxan	250	—	oranj	100	55	0,40		
metoda A	—	375	cafeniu	50	22	0,93	800	470
Dioxan	250	—	oranj	100	50	0,97		
metoda B		375	brun	45	20	1,27	800	460

Aceşti polimeri, prezentînd o conjugare neîntreruptă de-a lungul catenei macromoleculare, au o stabilitate termică foarte bună, însă şi unele proprietăţi fizice nedorite. Fiind insolubili şi infuzibili, ei nu au putut fi prelucraţi. Pentru înlăturarea acestor inconveniente s-au adus unele modificări structurale monomerilor, şi anume s-au preparat 3,3',4,4'-tetraminodifeniloxidul şi 4,4'-diglioxalildifeniloxidul, care, prin policon-

densare în HMP, formează polimeri flexibili mai solubili şi cu o stabilitate termică excepţională, deoarece legătura eterică este stabilă [6]. Singurul dezavantaj este dificultatea sintezei monomerilor. S-au cercetat de către aceiaşi autori [7] şi structuri cu alte grupări de legătură între unităţile aromatice. S-au preparat astfel ca produse de plecare tetramine şi derivaţi tetracarbonilici, conţinînd legături —S—, —SO— şi —SO_2—. De exemplu, prin policondensarea bis-glioxalililor cu 3,3′, 4,4′-tetraminodifeniloxidul sau cu 3,3′, 4,4′-tetraminodifenilsulfona, s-au obţinut structuri de tipul

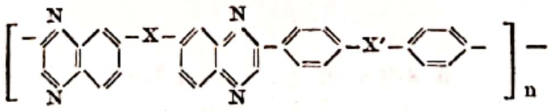


X = O, S, SO, SO_2

Polimerii se prepară printr-un procedeu care cuprinde două faze: prima fază este o policondensare în soluţie cu formarea unui polimer cu greutate moleculară mică, care, prin încălzire la 375° sub presiune redusă, trece într-un polimer cu o greutate moleculară mare ($\eta inh = 1,0$). Prin introducerea atomului de O sau S ori a grupărilor SO şi SO_2 între segmentele aromatice şi chinoxalinice, nu este afectată stabilitatea termică. Proprietăţile polichinoxalinelor sînt redate în tabela 17.

Tabela 17

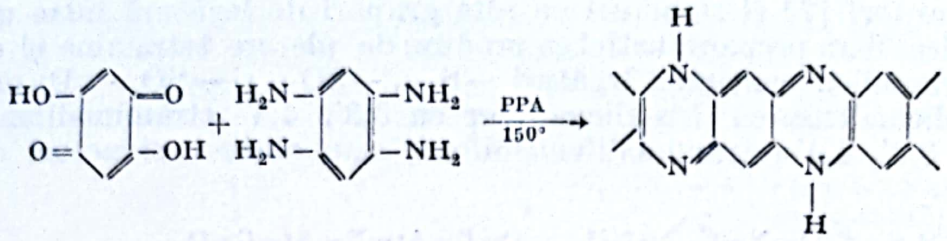
Proprietăţile polichinoxalinelor [7]



X	X′	Culoare	Solubilitate %		Viscozitate inerentă [η]	ATG °C
			HMP	H_2SO_4		
S	S	1 brun *	100	100	0,35	
		2 negru	70	100	2,40	500
SO_2	S	1 galben	75	100	0,45	
		2 brun	55	90	0,80	440
O	S	1 galben	100	100	0,35	
		2 negru	19	70	1,07	460
S	SO_2	1 brun	100	100	0,41	
		2 negru	50	80	1,12	460
SO_2	SO_2	1 oliv	100	100	0,33	
		2 brun	21	80	1,22	420
O	SO_2	1 galben	100	100	0,26	
		2 negru	14	60	1,11	420

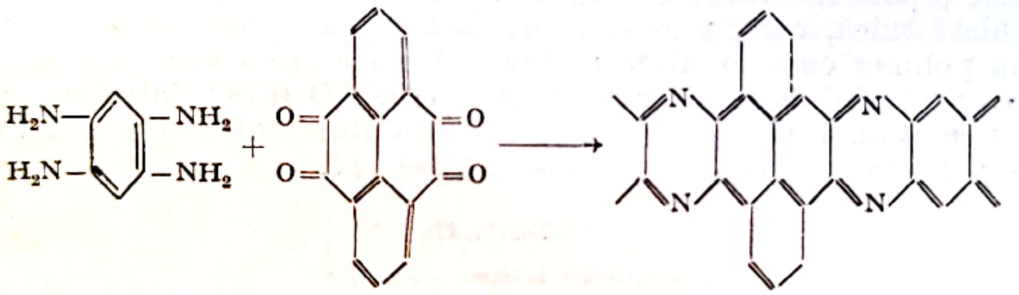
* Polimerizare în soluţie la 180° (1) şi în fază solidă la 375° (2).

Pentru sintezele de polichinoxaline s-au folosit şi alţi produşi de plecare, înlocuindu-se dicetonele cu chinone hidroxilate [8]:



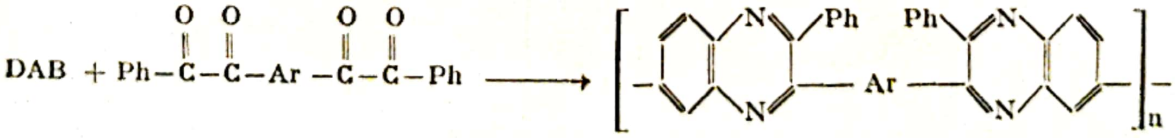
Polimerii obţinuţi sînt negri şi parţial solubili, ceea ce denotă o ciclizare incompletă. Prin îndepărtarea solventului, polimerul devine complet insolubil.

Din tetraminobenzen şi 1,2,6,7-tetracetopiren prin policondensare în soluţie de DMAc sau HMPA se formează un polimer cu structura policondensată:



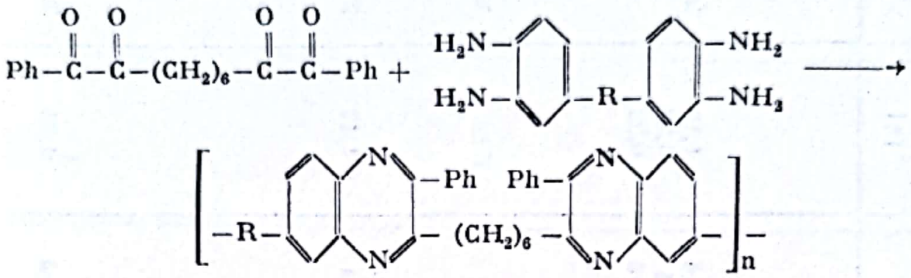
Descompunerea termică a acestor polimeri începe la 460° în aer şi la 683° în azot. Stabilitatea termică se datoreşte structurii lor scalare.

Hergenrother şi Levine [9] au sintetizat polichinoxaline substituite cu grupe fenil prin reacţia în topitură dintre (DAB) şi 3,3′, 4,4′-diaminodifeniloxid şi dibenzili aromatici:



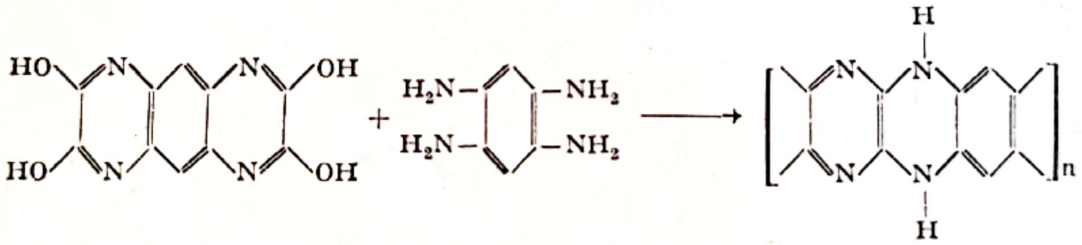
Polifenilchinoxalinele preparate prin topire sau prin polimerizare în soluţie prezintă o stabilitate oxidativă mai bună decît polichinoxalinele

nesubstituite. În aer sînt stabile pînă la 550°. Aceiaşi autori [10] au preparat de asemenea polichinoxaline cu unităţi alifatice prin reacţia de policondensare a 1,10-difenildecan-1,2,9,10-tetraonei cu tetramine aromatice în soluţie sau în topitură, în atmosferă de gaz inert:

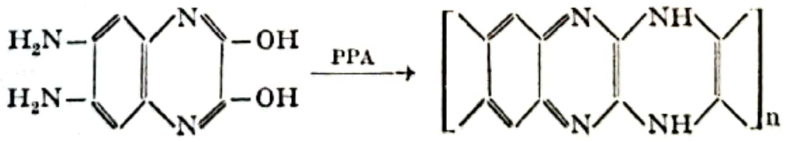


Aceşti polimeri au viscozităţi cuprinse între 1,16 şi 1,04 şi temperatura de descompunere în aer şi în heliu în jur de 450°. Pot forma filme flexibile şi rezistente, care aderă la sticlă.

În alte sinteze de polichinoxaline s-au folosit chinoxaline tetrasubstituite şi tetramine [11], condensarea efectuîndu-se în PPA. *o*-Fenilendiamina sau DAB au fost condensate cu 2,3-dihidroxichinoxalina, 2,3,2′,3′-tetrahidroxi-6, 6′-bis-chinoxalina şi cu 2, 3, 7, 8-tetrahidroxi-1,4 6, 9-tetraazaantracen:



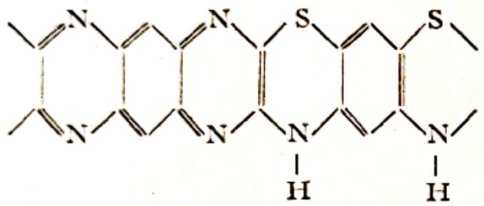
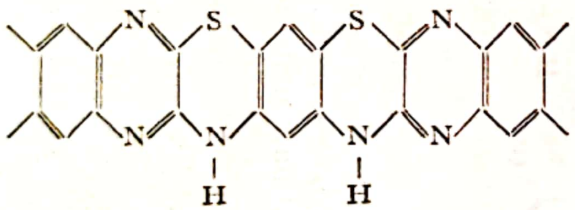
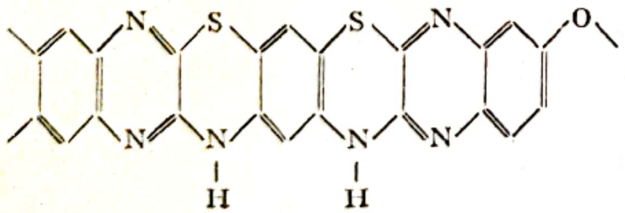
Acelaşi tip de polimeri [12] au fost obţinuţi şi dintr-un monomer conţinînd grupe hidroxi şi amino în aceeaşi moleculă. Astfel 2,3-dihidroxi-6,7-diaminochinoxalina, prin homopolimerizare în PPA la 100°, conduce la

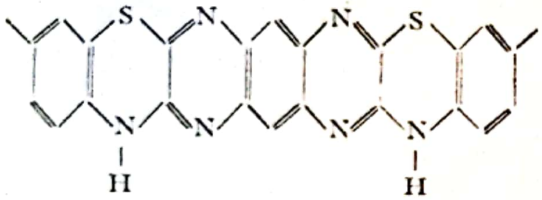
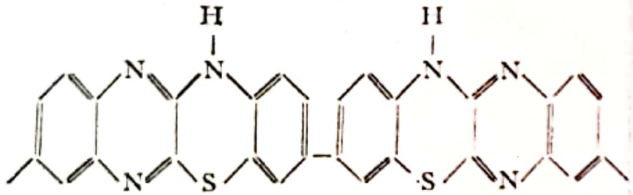
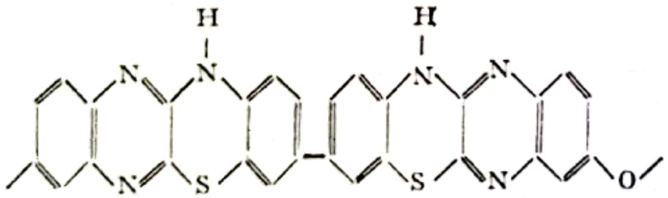


Studiile întreprinse asupra polimerilor cu unităţi chinoxalinice au arătat că aceştia au o bună stabilitate termică şi pot fi obţinuţi sub formă de produşi cu greutăţi moleculare relativ mari.

Tabela 18

Polimeri chinoxalin-diazinici [13]

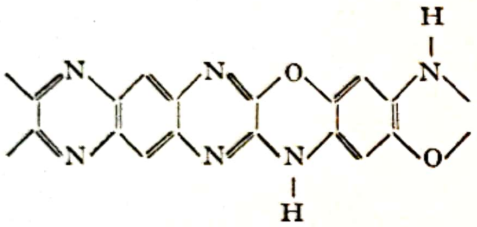
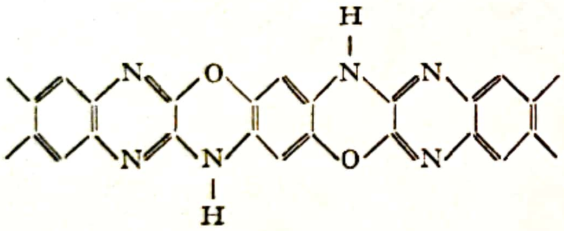
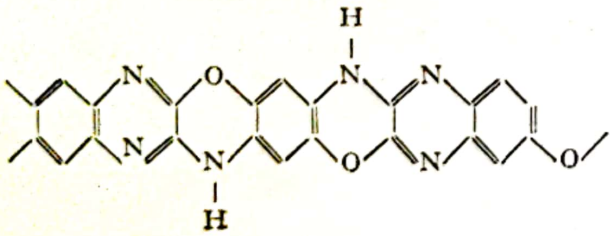
	Structura	Mediu de reacţie	Aspect	Viscozitate inerentă [η]	λ_{max} mμ
I		DMAc HMP PPA	pudră neagră ,, brună ,, neagră	1,19 0,27 0,22	2.96 317
II		DMAc	pudră brună	1,47	270, 306
III		DMAc	pudră neagră	1,25	255, 324

IV		DMAc HMP	pudră neagră ,, ,,	1,55 1,38	279, 319 281, 318
V		DMAc	pudră brună	1,48	264, 285, 315
VI		DMAc	pudră brună	1,54	264, 279, 305

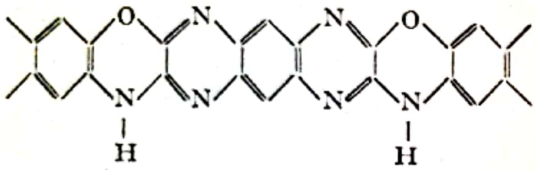
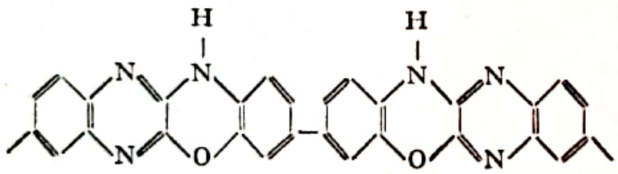
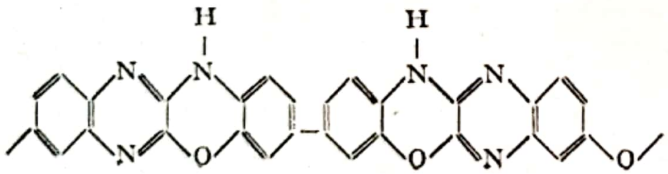
Scanned with OKEN Scanner

Tabela 19

Polimeri chinoxalin-oxaziniei [13]

Structura	Mediu de reacţie	Aspect	Viscozitate inerentă [η]	λ_{max} mμ
	piridină PPA	pudră neagră ,, ,,	0,54 0,85	321, 263, 248 266, 245
	PPA	pudră neagră	0,48	320, 270
	piridină	pudră neagră	0,35	226, 238

Scanned with OKEN Scanner

	piridină PPA	pudră neagră ,, ,,	0,38 0,68	316, 282 318, 243
	PPA	pudră neagră	0,47	264
	naftalen piridină	pudră brun închis ,, ,, ,,	0,36 0,40	321, 262, 243 319, 258, 239

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările au fost extinse şi asupra polimerilor conţinînd şi alte cicluri adiţionate la ciclurile chinoxalinice. Astfel au fost preparaţi polimeri ce conţin unităţi formate din nuclee tiazinice condensate cu cele chinoxalinice [13]. Este cunoscută reacţia de condensare a 2,3-diclorochinoxalinei cu *o*-aminotiofenolul, care conduce la chinoxalin-benzotiazină [14]. Această reacţie oferă o cale sintetică şi pentru polimeri chinoxalin-tiazinici, utilizînd monomeri tetrafuncţionali, ca 4,6-diamino-1, 3-ditiofenol, 3,3'- dimercaptobenzidină şi 2,3,7,8-tetracloro-1,4,6,9-tetraazaantracen, 2,2',3,3'-tetracloro-6,6'-dichinoxalină şi dichinoxalineter. S-au utilizat ca mediu de reacţie DMAc, HMPA sau PPA, iar polimerii obţinuţi sînt intens colorati, insolubili în solvenţi organici şi greu solubili în acid sulfuric şi în acid metansulfonic. Viscozităţile polimerilor sînt inferioare unităţii (în HMP şi PPA mediu de reacţie) şi, în general, au o stabilitate termică înaltă (fig. 14).

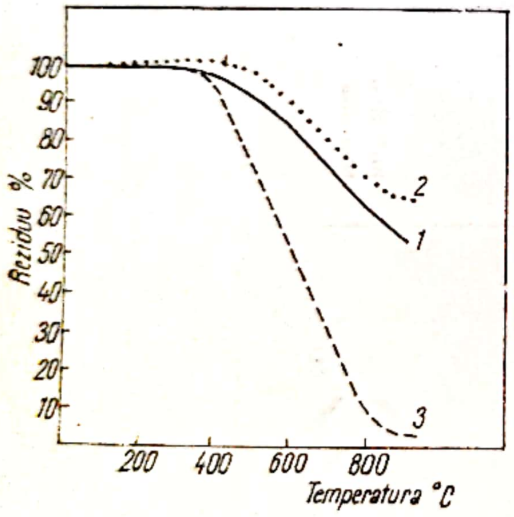


Fig. 14. — ATG la polichinoxalintiazine :

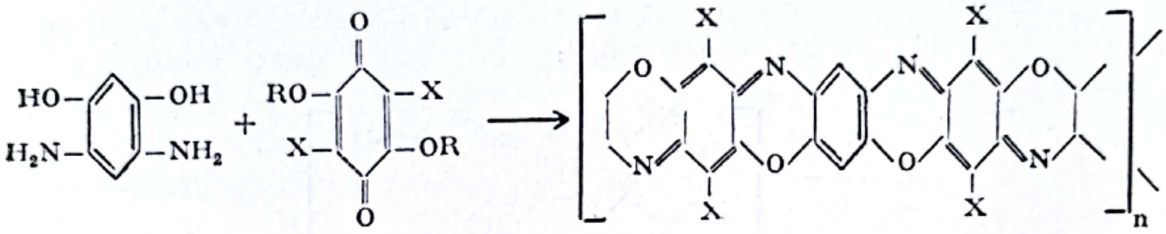
1 — polimer I (în azot) ; *2* — polimer II (în azot) ; *3* — polimer III (în aer), structuri menţionate în tabela 18.

Tabela 18 prezintă structurile şi proprietăţile polimerilor chinoxalin-tiazinici.

Alţi polimeri înrudiţi structural cu polimerii triazinici sînt polichinoxalin-oxazinele. Prin topirea 2,3-diclorochinoxalinei cu *o*-aminofenolul s-a obţinut chinoxalinbenzoxazină [15]. Aceeaşi reacţie aplicată la tetraclor- sau tetrahidroxi-chinoxalină şi di-*o*-aminofenoli în piridină sau în naftalen la 210° sub azot conduce la polichinoxalin-oxazine [16]. Aceşti polimeri sînt intens colorati, insolubili în solvenţii organici, solubili în acidul sulfuric, iar analizele termogravimetrice indică o bună stabilitate, cu un început de descompunere în jur de 450°.

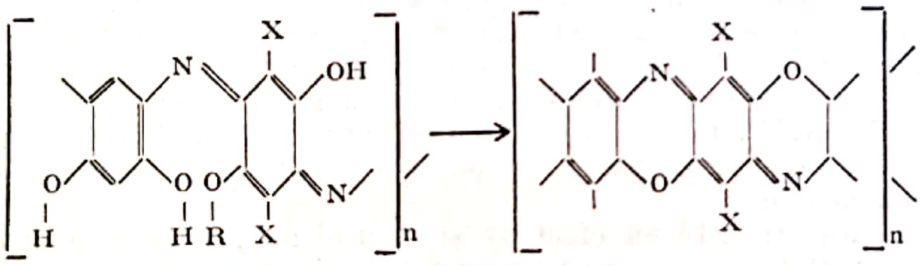
4.2. POLIBENZOXAZINE

Stille [17] obţine polibenzoxazine prin policondensarea în soluţie a 4,6-diaminoresorcinei cu derivaţi *p*-benzochinonici tetrasubstituiţi, conform schemei



x = halogen

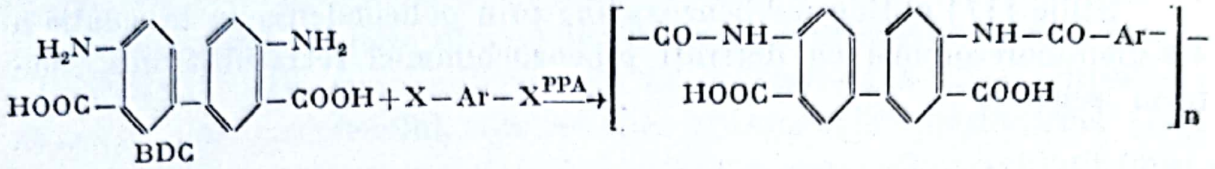
S-a folosit ca solvent HMPA sau THF; în cazul THF se formează în prima fază o polibază Schiff liniară, care, prin încălzire ulterioară în HMPA, se ciclizează:



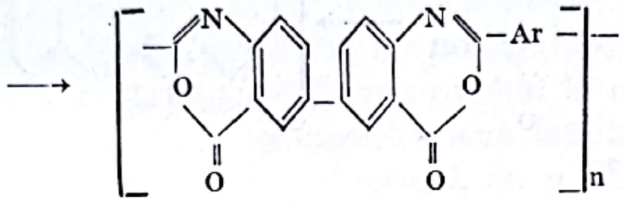
Surprinzător este faptul că aceşti polimeri au o stabilitate termică slabă; în atmosferă de azot, descompunerea are loc la 250°. Probabil că această stabilitate redusă este datorită unei ciclizări incomplete sau, mai probabil, existenţei unui izomerism *sin-anti* [17]. Polimerii chinoxalinici, tiazinici şi oxazinici de tipul celor descrişi pot fi grupaţi în clasa polimerilor scalari, de care ne vom ocupa mai pe larg în capitolul următor.

Alţi polimeri benzoxazinici au fost obţinuţi de Yoda şi colab. [18] —[20] printr-o reacţie de ciclopolicondensare în două faze. Prin polimerizarea în soluţii de PPA a acidului benzidin-3,3'-dicarboxilic (BDC) cu clorurile acide, are loc formarea în primă fază a unui acid poliamic precursor, cu lanţ deschis şi tractabil, cu greutate moleculară mare (η_{inh} = 2,66). În faza a doua are loc ciclodeshidratarea termică sau chimică, care conduce

la polibenzoxazinone aromatice cu stabilitate termică excelentă în aer şi în azot:

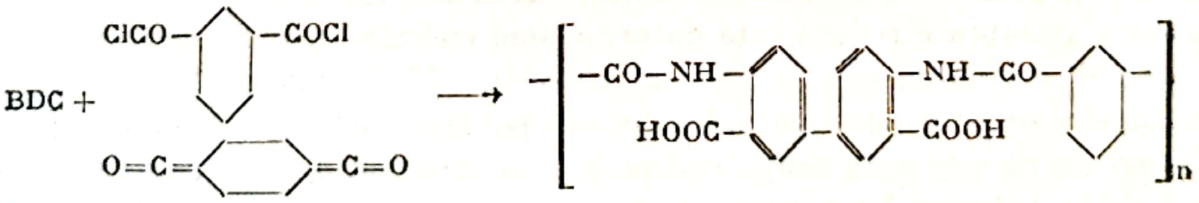


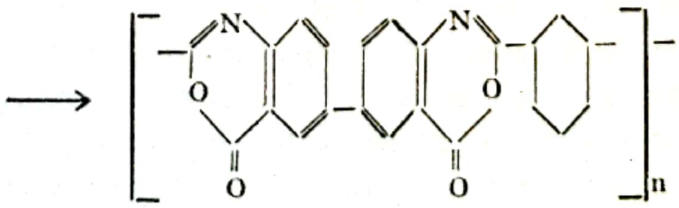
X = COOH, COCl, $CONH_2$, CN
Ar = *m*- şi *p*-C_6H_4



S-au cercetat condiţiile optime de preparare a polibenzoxazinonelor în soluţie la temperaturi joase. S-a arătat că echivalenţa reactanţilor este decisivă; concentraţia monomerului iniţial este şi ea importantă, iar o concentraţie mare favorizează formarea unui polimer cu greutate moleculară mare. Urmele de umezeală afectează simţitor greutatea moleculară. Astfel, viscozitatea inerentă a unui polimer scade de la 1,28 la 0,7 atunci cînd umezeala creşte de la 0,001 la 0,5%. S-a găsit că temperatura optimă de polimerizare este situată între 20 şi 40°, fiind necesară o perioadă de 2,5 ore. Acizii poliamici formaţi în prima fază sînt solubili în DMF DMA, DMSO, NMP. Polibenzoxazinonele sînt solubile numai în acid sulfuric şi în acid azotic fumans. Aceşti polimeri sînt stabili atît în aer, cît şi în azot pînă la 550°.

Aceiaşi autori [21] au efectuat şi studiul asupra polibenzoxazinonelor aliciclice. Polimerii de acest tip au fost obţinuţi prin policondensarea clorurii acizilor *cis*- şi *trans*- 1,3 şi 1, 4-ciclohexandicarboxilici şi 1,4-dicetenei ciclohexanului cu BDC prin două căi, după ecuaţia





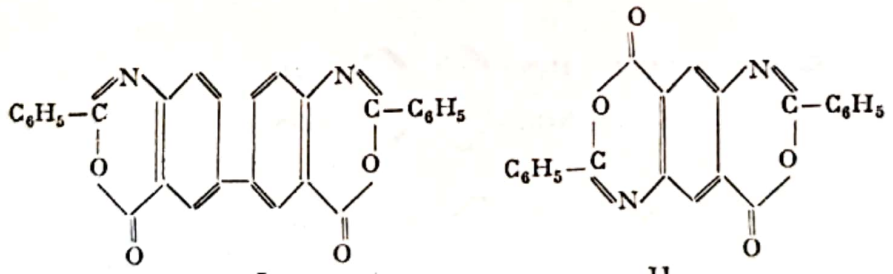
Pentru a compara efectele structurii polimerilor cu cicluri aromatice sau aliciclice asupra proprietăţilor lor, autorii au cercetat influenţa structurii geometrice a monomerilor asupra polimerizării şi asupra solubilităţii şi stabilităţii termice a polimerilor. Comparîndu-i cu cei aromatici, s-a arătat că simetria moleculară, mai mult decît aromaticitatea, este un factor important pentru solubilitatea polimerilor.

Polimerii care conţin în lanţ legături *trans* la ciclohexan sînt mai solubili şi au o stabilitate termică mai mare decît cei cu legături *cis*. Clorura acidului *trans*-ciclohexandicarboxilic se polimerizează mai uşor decît forma *cis*. În general, polibenzoxazinonele aliciclice încep să se descompună în jurul temperaturii de 450°; punctul de descompunere este cu 45° mai coborît decît la polioxazinonele aromatice corespunzătoare.

4.3. POLICHINAZOLONE

Datorită stabilităţii lor termice înalte şi rezistenţei la agenţi oxidanţi, ciclurile chinazolonice au fost recent introduse în reacţiile de heterociclizare.

Gaudemaris şi colab. [22] obţin primele polimetilchinazoline, utilizînd ca produs de plecare acidul bis-antranilic. Într-o altă lucrare, aceiaşi autori [23] prepară poliarilen-(aril-2-chinazolone) din benzoxazinone şi diamine aromatice. Prin benzoilarea acidului (BDC) şi a acidului 2,5-diamino-tereftalic urmată de ciclizare, se obţin următoarele benzoxazinone:

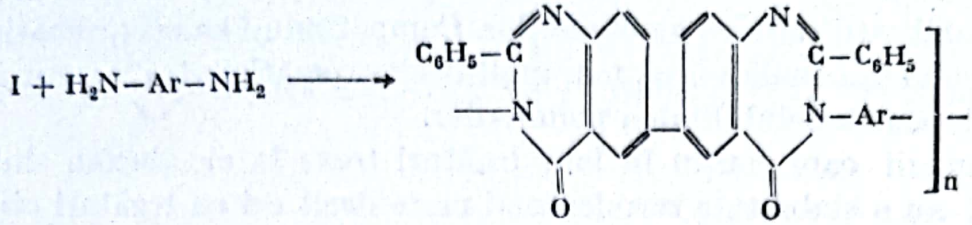


I II

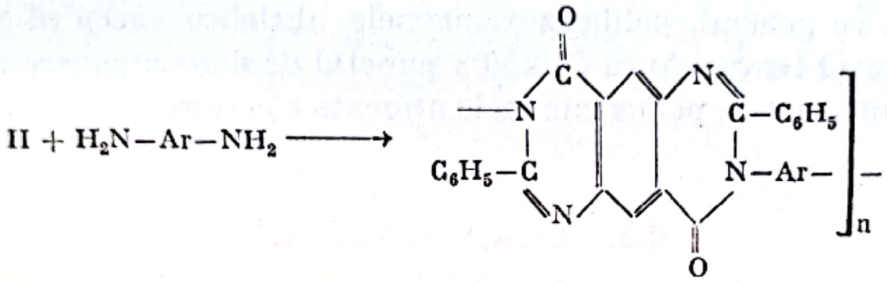
Ciclizarea s-a făcut cu $SOCl_2$ în prezenţa DMF sau $POCl_3$.

S-a cercetat reactivitatea benzoxazinonelor I şi II faţă de aminele aromatice şi s-a constatat că numai condensarea în fenol conduce la chinazolonele corespunzătoare cu randamente bune. Această reacţie s-a aplicat utilizînd următoarele diamine: 4,4′-diaminodifeniloxid, 4,4′-di-

aminodifenil, *m*-fenilendiamina şi benzidina. S-au obţinut două serii de polimeri :



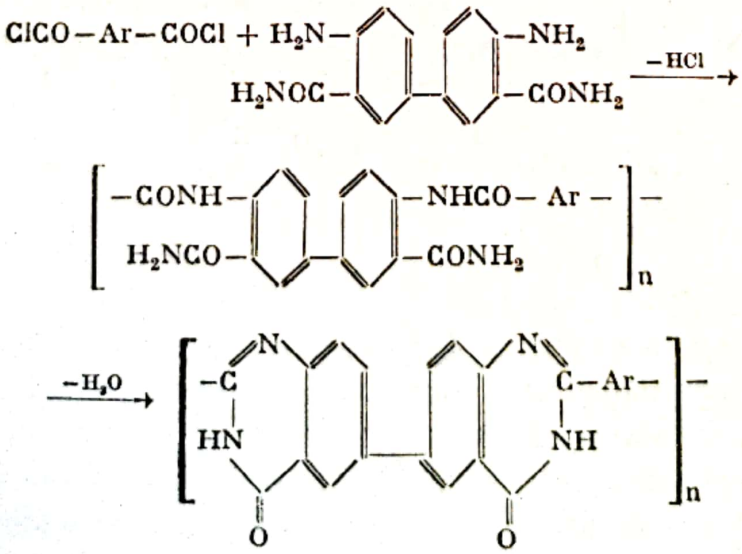
III



IV

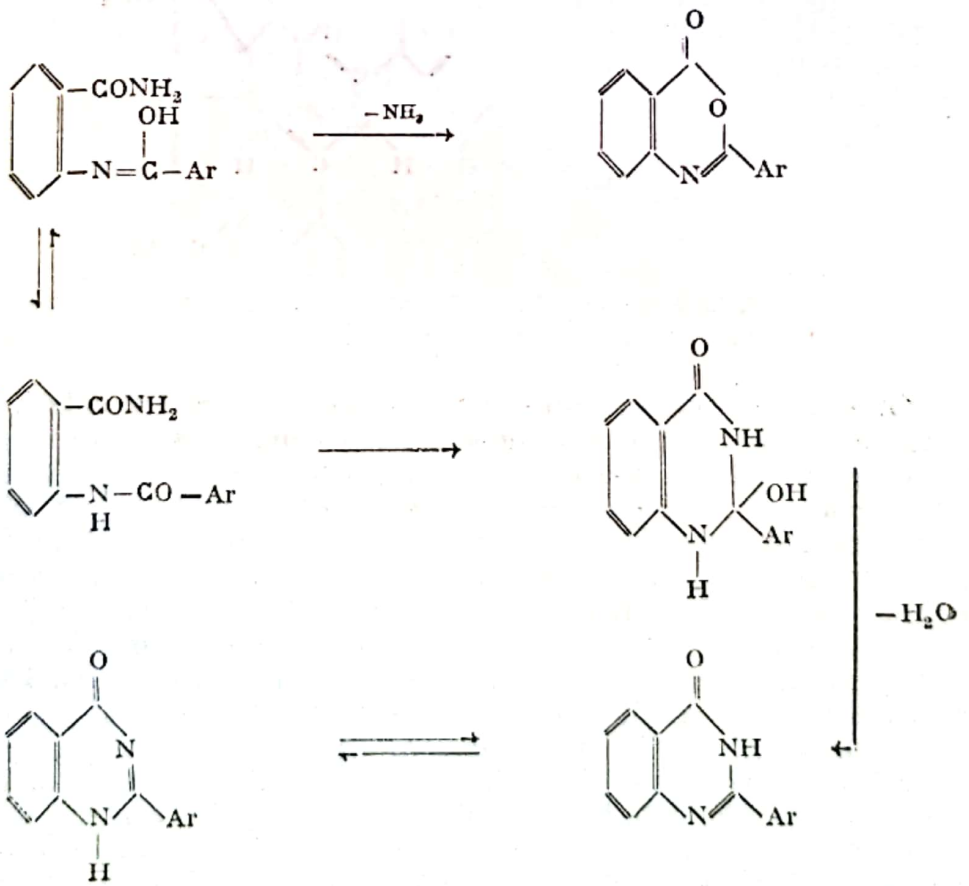
Cele mai bune rezultate au fost obţinute prin încălzirea reactivilor la refluxare în *p*-clorfenol. Reacţia este foarte lentă şi necesită o încălzire de mai mult de 100 de ore. Polimerii III şi IV, care conţin legături eterice, au dat filme cu proprietăţi mecanice foarte bune. Aceşti polimeri prezintă în aer o stabilitate termică foarte bună, iar prin încălzire pînă la 420° nu arată nici o pierdere în greutate.

Rabilloud şi colab. [24] cercetează obţinerea altei clase de polichinazolone, a căror sinteză se bazează pe condensarea dihalogenurilor acizilor aromatici cu bis-*o*-aminoamide. În prima fază se formează poliamide substituite cu grupe amidice, care s-ar putea cicliza în polichinazolone-4 după ecuaţia

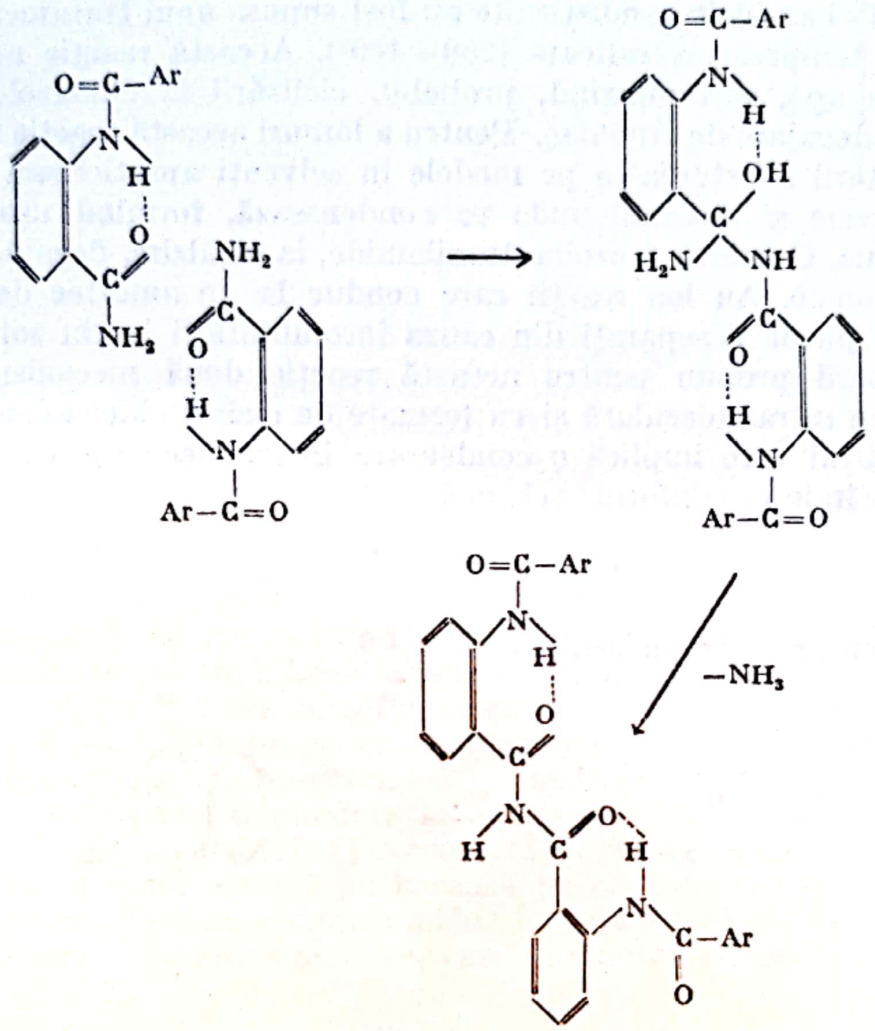


Diclorurile acizilor aromatici au fost condensate cu 4,4′-diamino-3,3′-difenilcarbonamida şi cu 2,5-diaminotereftalamida în NMP conţinînd LiCl. Poliamidele *o*-substituite au fost supuse unui tratament termic sub vid la temperaturi ridicate (250—400°). Această reacţie are loc cu pierdere de apă, corespunzînd, probabil, ciclizării la chinazolonă, însă are loc şi o degajare de amoniac. Pentru a lămuri această reacţie mai complicată, autorii au studiat-o pe modele în solvenţi aprotici sau în PPA. Acidul benzoic şi antranilamida se condensează, formînd uşor 2-fenil-4-chinazolona. Celelalte N-aroilantranilamide, la încălzire, degajă, pe lîngă apă, şi amoniac. Au loc reacţii care conduc la un amestec de produşi care nu au putut fi separaţi din cauza insolubilităţii lor în solvenţi organici. Autorii propun pentru această reacţie două mecanisme: unul cu eliminare intramoleculară şi cu formare de cicluri chinazolone şi oxazolone şi altul care implică o condensare intermoleculară cu formarea unui ciclu imidic, conform schemei

Condensare intramoleculară:



Condensare intermoleculară :

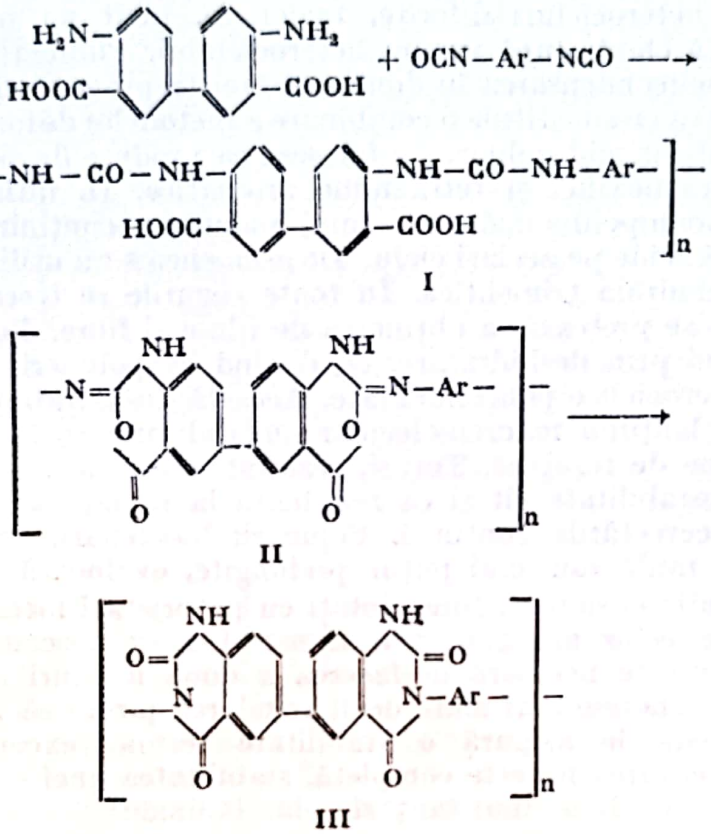


Orientarea mecanismului spre ciclizarea intramoleculară în chinazolonă sau condensarea intermoleculară în imidă ar putea depinde de aranjarea spațială a N-aroilantranilamidelor. Dacă mecanismul propus pentru modele este exact, reacția intermoleculară se traduce în cazul polimerilor printr-o reticulare. Structura macromoleculară ar fi formată din policondensate liniare, cu cicluri chinazolonice și nuclee aromatice, iar lanțurile liniare ar fi reticulate prin punți imidice.

Polimerii obținuți în acest mod sînt insolubili în solvenții organici polari și în acid formic, fiind puțin solubli în acid sulfuric. Stabilitatea termică a acestor polimeri complecși este bună; se observă un început de descompunere la 400° în atmosferă de argon și la 350—380° în aer.

N. Yoda și Nakanishi [25] prepară polimeri chinazolonici cu o stabilitate termică foarte bună printr-o reacție în trei trepte. Ca substanțe de plecare s-au utilizat acidul bis-antranilic și diizocianați aromatici. Reacția a fost cercetată în topitură, în soluții, în PPA și prin policon-

densare interfacială. Procesul poate fi reprezentat prin următoarele ecuații :



O ciclopolicondensare de acest tip cuprinde formarea unui acid poliureic (I) cu greutate moleculară înaltă și tractabil, care prin ciclodeshidratare trece în polibenzoxazinonă (II) și printr-o rearanjare intramoleculară se formează polichinazolindione (III). Transformările celor trei faze au fost urmărite spectrofotometric prin cercetarea benzilor de absorbție din spectrele IR caracteristice fiecărui ciclu. Polimerii chinazolindionici sînt insolubili în solvenți organici, fiind solubili numai în acizii sulfuric și azotic. Sînt rezistenți la degradarea hidrolitică prin acizi și alcalii. Stabilitatea lor termică atît în aer, cît și în azot este comparabilă cu a poliimidelor și a polibenzimidazolilor.

4.4. POLIMERI SCALARI

Polimerii cu cicluri fuzionate sînt studiați în prezent de numeroși cercetători. Acești polimeri, formați dintr-o înlănțuire de cicluri heteroaromatice în care fiecare ciclu are o latură comună cu ciclurile adia-

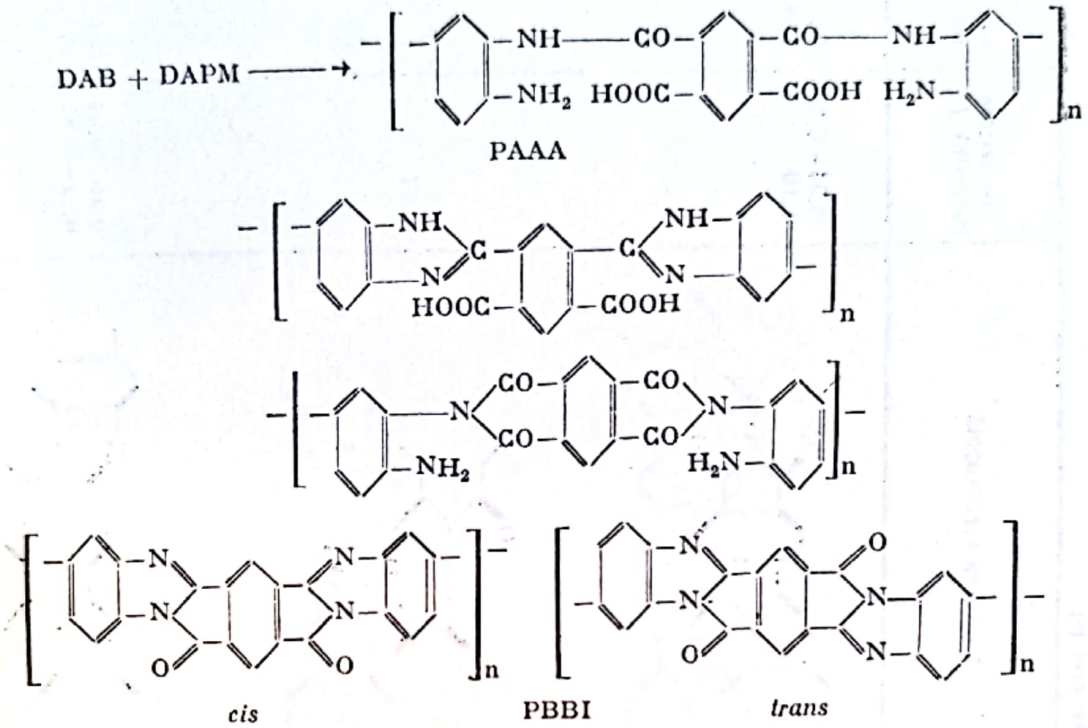
cente, au fost numiţi polimeri scalari (*ladder polymers*), datorită structurii lor speciale. Ei pot fi consideraţi ca o clasă aparte în familia polimerilor heterociclici, deoarece, pe lîngă structura şi proprietăţile speciale, conţin heterocicluri diferite, fuzionate, încît nu pot fi încadraţi într-o anumită clasă după natura heterociclului. Polimerii scalari se formează prin policondensarea în două sau trei trepte a monomerilor tetrafuncţionali, ceea ce constituie o combinare a metodelor de formare a poliimidelor şi a polibenzimidazolilor. Se folosesc ca produse de sinteză derivaţii acizilor tetracarboxilici şi tetraamine aromatice. În ultimul timp s-au efectuat şi homopolimerizări ale unui monomer conţinînd două grupe amino şi două acide pe acelaşi ciclu. De asemenea s-au utilizat şi triamine, precum şi anhidrida trimelitică. În toate cazurile se trece printr-o fază solubilă, care se pretează la obţinerea de filme şi fibre. Forma definitivă se obţine apoi prin deshidratare, conducînd la polimeri cu cicluri aromatice şi heterociclice policondensate. Această deshidratare impune o reorganizare a lanţului macromolecular; modul cum se face această rearanjare rămîne de rezolvat. Totuşi, rezultatele sînt aşa de încurajatoare atît ca termostabilitate cît şi ca rezistenţă la radiaţii a polimerilor obţinuţi, încît cercetările continuă. Polimerii bicatenari, prin tratamente termice mai mult sau mai puţin prelungite, evoluează spre structuri grafitoide unidimensionale, fiind dotaţi cu proprietăţi mecanice de multe ori superioare celor ale grafitului însuşi. Pentru descompunerea unui polimer scalar este necesară desfacerea a două legături dintr-un ciclu, ceea ce cere o energie mai mare decît scindarea pirolitică a unei singure legături. Aceasta le asigură o stabilitate termică excepţională. Chiar atunci cînd ciclizarea nu este completă, stabilitatea unei structuri scalare este mai mare decît a unui lanţ simplu. Polimerii scalari sînt produse închise la culoare, unele negre, cu un procent foarte ridicat de carbon, asemenea grafitoiţilor liniari. Ei prezintă o conjugare şi o rigiditate maximă. Insolubilitatea lor nu permite studiul prin metodele fizico-chimice clasice.

Polimerii scalari obţinuţi pînă în prezent sînt de două tipuri: 1) polibenzimidazopirolone (polipirone) şi 2) poliizoindolochinazolindione.

4.4.1. POLIBENZIMIDAZOPIROLONE (POLIPIRONE)

Dawans şi Marvel [26] au sintetizat poliimidazopirolone prin policondensarea tetraminelor aromatice cu dianhidride; unii dintre aceşti polimeri au structură scalară. S-a cercetat polimerizarea în soluţie (piridină, DMA, PPA) şi în topitură. Au fost utilizate anhidridele piromelitică şi 3,3′, 4,4′-benzofenontetracarboxilică, iar ca diamine 3,3′-diaminobenzidina (DAB) 3,3′, 4,4′-tetraminodifenileter, 1,4,5,8-tetraminonaftalen şi 1,2,4,5-tetraminobenzen. În prima fază se formează un poliamido-

aminoacid (PAAA), care prin deshidratare formează polimeri în care ciclurile aromatice sînt legate prin cicluri imidazol-imidice după schema



Se formează polimeri scalari liniari numai printr-o încălzire lentă şi progesivă, altfel au loc reticulări care conduc la polimeri tridimensionali. Policondensarea în topitură şi în soluţie conduce la polimeri cu $\eta inh = 0{,}2 \ldots 0{,}7$, iar în PPA $\eta inh = 1{,}1 \ldots 1{,}8$. Majoritatea polimerilor nu se topesc pînă la 350°. Polimerul format din tetramina naftalenului are proprietăţi izolante excepţionale, o rezistivitate de 5.10^{10} ohm/cm şi constanta dielectrică 4. Aceiaşi polimeri au fost preparaţi în acelaşi timp şi de alţi cercetători [27]. Din DAB şi DAPM ei obţin un PAAA, care poate fi turnat ca film şi apoi convertit în polibenzoilbenzimidazol (PBBI polimer). Conversia a fost elucidată prin spectroscopie şi studiată pe modele. Filmul format este flexibil, colorat în roşu , nu se topeşte şi nu se descompune pînă la 550–600°.

Bell [28] prepară poliimidazopirolone folosind sărurile diaminelor aromatice cu diesterii acidului piromelitic. Dialchilpiromelitaţii se obţin prin reacţia alcoolilor cu DAPM.

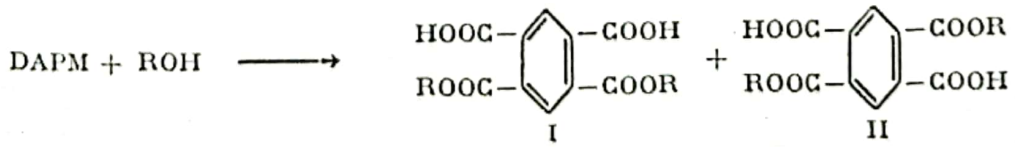
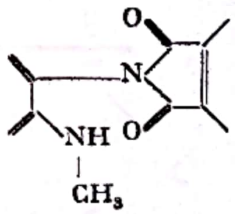
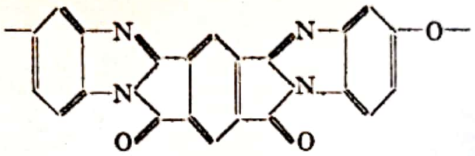
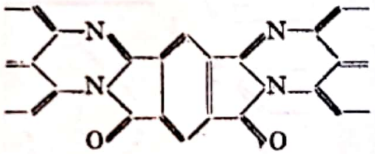
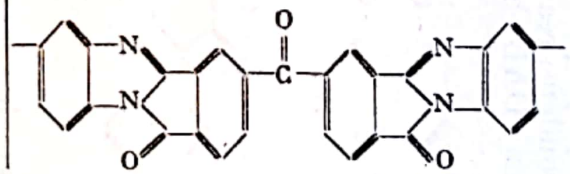


Tabela 20

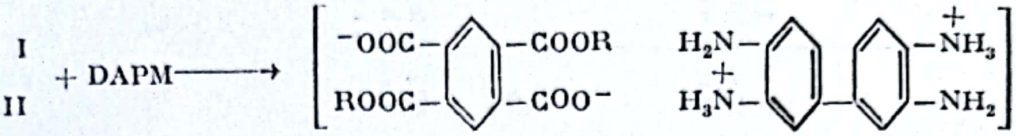
Polibenzimidazolone [4]

Produşi de plecare	Condiţii experimentale	P. topire °C	Unitatea structurală	Viscozitate inerentă [η]	λ_{max} mμ	$E^{1\%}_{1cm}$
DAPM + 1,2,4,5-tetraminobenzen DAPM + 1,2,4,5-tetraminobenzen 4HCl	topitură PPA	220–300 220		0,24–0,30 1,10	330 310	337 387
DAPM + 1,3-dianilino-4,6-diaminobenzen	topitură	220–300		0,27		
DAPM + 3,3′-diaminobenzidină DAPM + 3,3′-diamonobenzidină	topitură diglym	220–300 160		0,40–0,64 0,71–0,94	335 320	207

DAPM + 3,3′, 4,4′-tetramino-difenileter ,, ,, ,, ,,	topitura PPA	175–320 200–220		0,38–0,44 1,26	315 275	300 400
DAPM + 1,4,5,8-tetramino-naftalen	diglym	230–300		0,34–0,41	370 330 320	130 367 410
3,3,′4,4′-benzofenontetracarboxil dianhidridă + 3,3′-diamino-naftalen	topitură	220–320		0,17–0,32	372 315 255	200 850 1 680

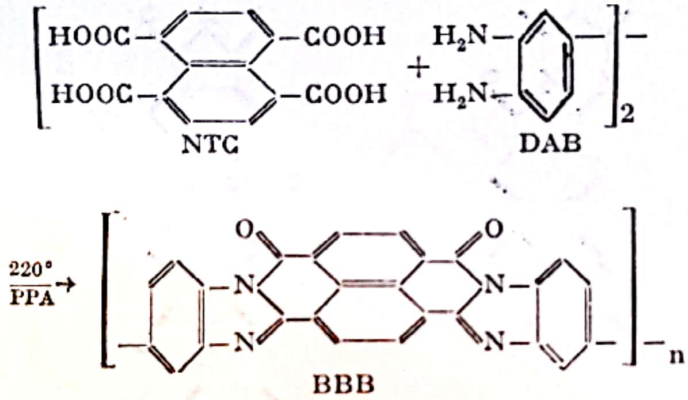
Scanned with OKEN Scanner

Izomerii I şi II au fost separaţi şi identificaţi prin RMN.



Aceste săruri pot fi polimerizate prin încălzire în solvenţi aprotici, dînd intermediari poliamidici. Din sărurile uscate la 300° în vacuum se formează poliimidazopirolone.

Van Deusen [29] prepară poli-bis-benzimidazobenzfenantroline (polimerul BBB) prin condensarea acidului naftalentetracarboxilic (NTC) cu 3,3′-diaminobenzidina (DAB) în PPA :



Policondensarea are loc încet la temperatura de 200°, formîndu-se polimeri solubili, cu o stabilitate termică înaltă (fig. 15).

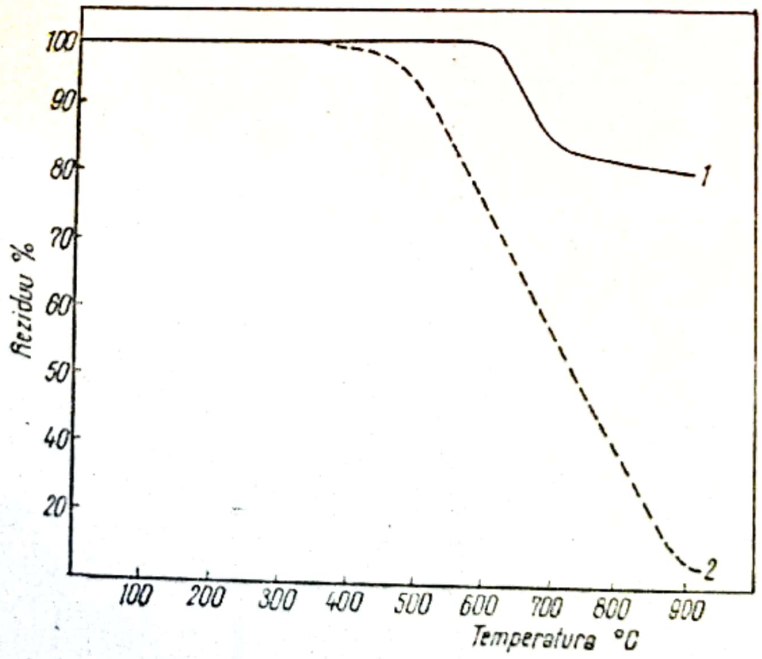
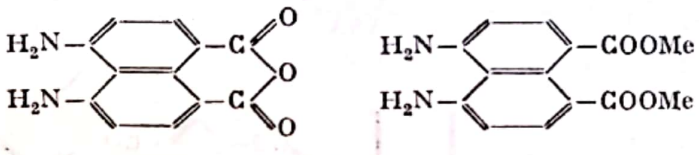


Fig. 15. — ATG la poli-bis-benzimidazobenzfenantrolină :

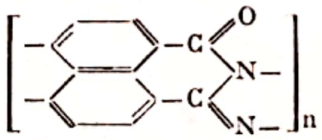
1 — în azot; 2 — în aer.

Structura polimerilor a fost dedusă prin analize elementare, termice, şi spectre IR ale modelelor şi ale polimerilor. S-au obţinut polimeri cu viscozitate aproape de 1 prin polimerizare la temperaturi înalte, polimerii avînd structuri benzimidazofenantrolinice. Condiţii de reacţii mai puţin riguroase conduc la polimeri cu viscozităţi mai mici şi mai puţin ciclizaţi. Aceşti polimeri formează izomeri *cis-* şi *trans-*, conţinînd cicluri de 5 şi 6 atomi condensate. Ei se prezintă ca pudre de culoare neagră, formează soluţii roşii în acid sulfuric şi PPA. Polimerul BBB poate fi tras în fire, arătînd o termostabilitate excelentă [30]. În azot nu arată nici o pierdere pînă la 600° datorită structurii sale, conţinînd un ciclu imidic fuzionat cu unul imidazolic şi cu altul aromatic. Lanţul macromolecular prezintă o conjugare neîntreruptă şi foarte puţine legături simple.

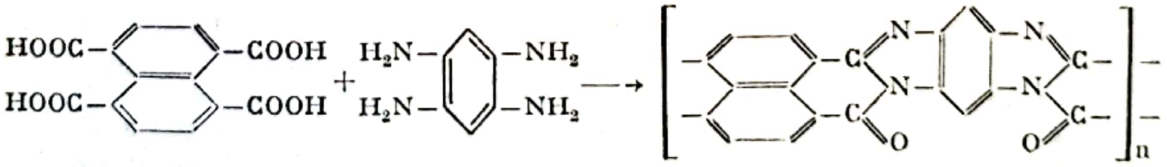
Van Deusen [31] a studiat şi policondensarea acidului naftalen-tetracarboxilic (NTC) cu tetramina naftalenului. Nu s-au obţinut rezultatele scontate, datorită instabilităţii tetraminei. S-a încercat homopolicondensarea următorilor monomeri:



S-au obţinut rezultate mai bune prin policondensarea monomerului diester-4,5-diamino-naftalen-1,8-dicarboxilic, conducînd la poliperimidine de tipul



Cercetările continuă pentru prepararea de polimeri scalari prin condensarea acidului NTC cu 1,2,4,5-tetraminobenzen, bază liberă, conform schemei



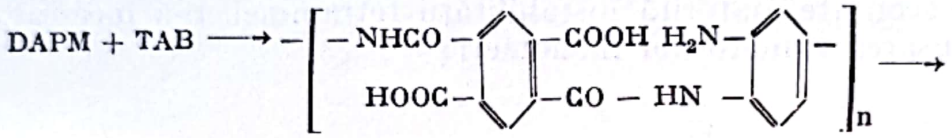
BBL

Polimerul BBL are o viscozitate inerentă = 5.

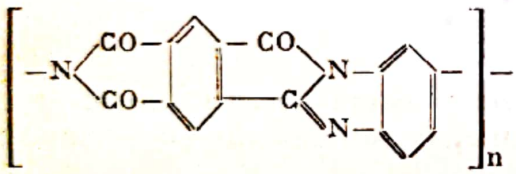
Recent s-au obţinut fibre de BBB de către „Celanese Corporation" şi „General Electric Company" [32]. Aceste fibre pot fi utilizate în diferite scopuri, rezistînd un scurt timp la temperaturi foarte înalte. Ele îşi

păstrează proprietăţile după o încălzire la 700°F şi după o expunere de 400 de ore la acţiunea luminii solare.

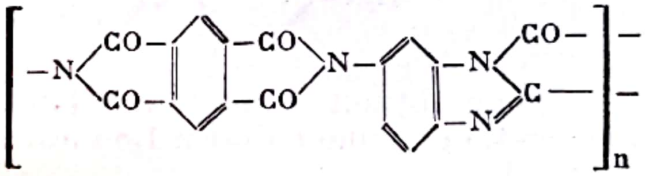
Am văzut că prin condensarea dianhidridelor aromatice cu diamine aromatice se formează poliimide [33], iar cu tetramine aromatice poliimidazopirolone [26] şi bis-benzimidazobenzofenantroline [29]. Dunnavant [34] a găsit că şi triaminele aromatice pot fi condensate cu dianhidride, dînd polimeri înalţi stabili, ce conţin în lanţul macromolecular legături imidice şi imidazopirolone. Sinteza poate fi exemplificată prin policondensarea dianhidridei piromelitice cu 1,2,4-triaminobenzenul (TAB). În prima fază se formează un prepolimer (PAAA), care prin ciclodeshidratare intramoleculară trece în copolimerul imid-imidazopirolonic, conform următoarei scheme:



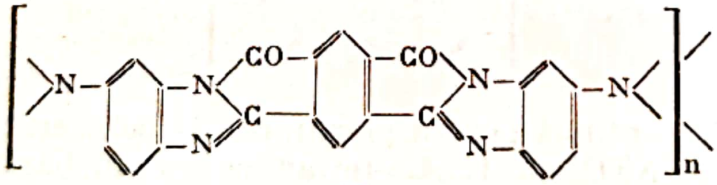
PAAA



I



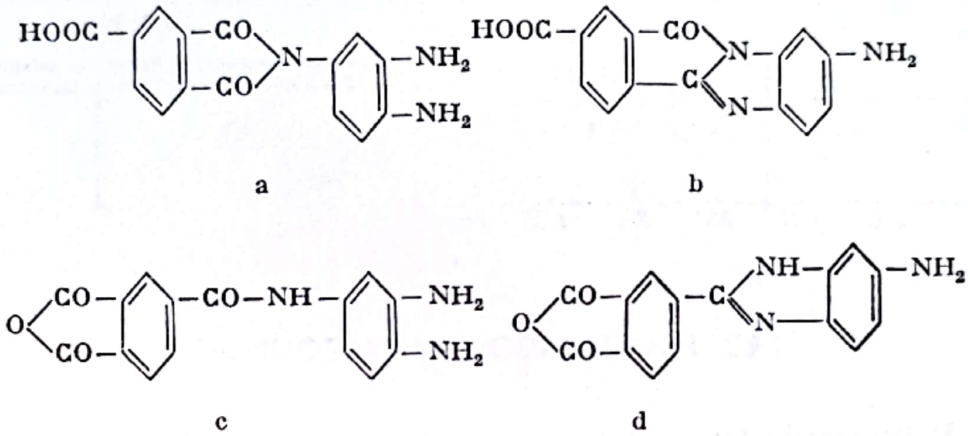
II



III

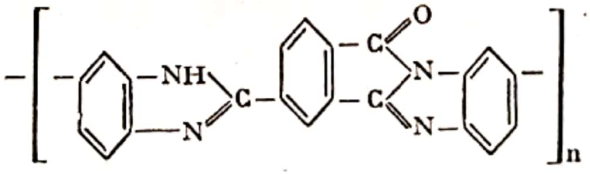
Se observă existenţa mai multor posibilităţi de structură (I, II, III), datorită nesimetriei triaminei, care poate intra în lanţ „cap-cap", „cap-coadă" etc. Cele mai multe unităţi sînt de tipul I, în care structurile imide alternează cu cele imidazopirolone. Policondensarea s-a făcut în solvenţi polari la 180° sub azot. Prepolimerul PAAA se încălzeşte apoi la 300° o oră, cînd are loc ciclodeshidratarea. Se formează un film galben-roşu, care nu se topeşte pînă la 400°, după care începe să se carbonizeze. Nu arde cînd este plasat direct în flacără şi îşi menţine proprietăţile după o expunere de 22 ore la 350° în aer. Acelaşi tip de polimeri au fost cercetaţi în acelaşi timp şi de D'Alelio [35]. Deoarece polimerii formaţi din dianhidride şi tetramine pot avea stabilităţi mai mari decît

poliimidele, autorii îşi propun să efectueze sinteze de polimeri în care structura imidazopirolonică să alterneze cu structuri imidice şi imidazolice. În acest scop s-a condensat triaminobenzenul cu următoarele dianhidride: DAPM, 3,3′,4,4′-tetracarboxilbenzofenona şi NTC în DMAc şi în PPA. S-au obţinut polimeri cu stabilităţi înalte. Autorii au studiat şi condensarea anhidridei trimelitice cu TAB. Produsele iniţiale de condensare pot avea structurile a, b, c, d datorită condensării „cap-cap", cap-coadă", „coadă-cap", „coadă-coadă".

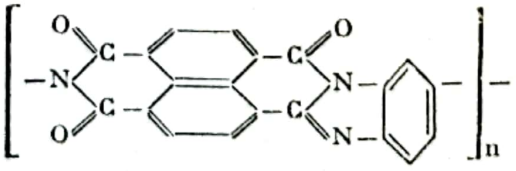


În mediu de PPA s-au obţinut polimeri cu greutăţi moleculare mici. Lucrîndu-se cu clorura acidului trimelitic şi TAB în DMAc cu trietilamină ca acceptor de acid, se obţin polimeri cu greutăţi moleculare mari.

Cercetările au fost extinse şi la reacţia ATM cu DAB în PPA, obţinîndu-se polimerul cu structura



Polimerul conţinînd cicluri naftalenice are o stabilitate termică de acelaşi ordin cu a polimerului BBB, avînd structura



TAB + NTC

Stabilitatea termică a polimerilor în azot este redată în figura 16.

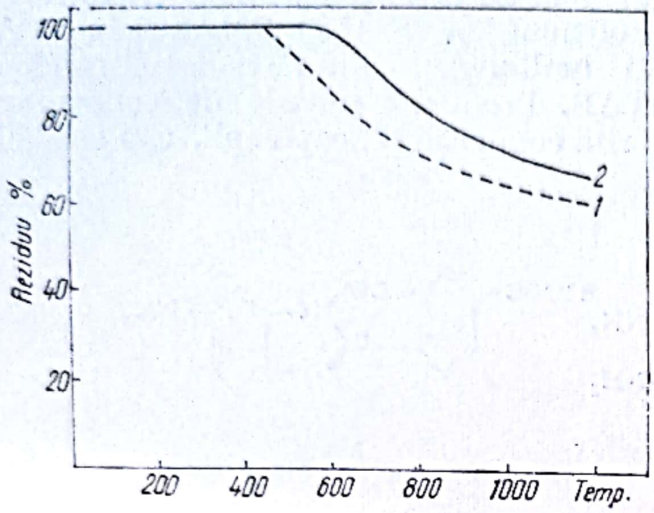


Fig. 16. — ATG la poliimidazopirolonimide:

1 — naftalentetracarboxilic + triaminobenzen;
2 — anhidrida trimelitică + diaminobenzidină.

4.4.2. POLIIZOINDOLOCHINAZOLINDIONE

Polimeri de tip scalar cu structură izoindolochinazolindionică au fost preparaţi de Gaudemaris şi colab. [36] pintr-o policondensare în trei faze a bis-antranilamidelor cu dianhidride aromatice. În acest scop s-a studiat condensarea pe compuşi bifuncţionali pentru a se determina natura produşilor obţinuţi în fiecare etapă de condensare şi de ciclizare şi pentru a se studia condiţiile de reacţie care se pretează cel mai bine la polimerizări. Confirmarea naturii compuşilor izolaţi în fiecare fază a fost dată de spectrele IR. Observaţiile asupra reacţiei anhidridei ftalice şi antranilamidei

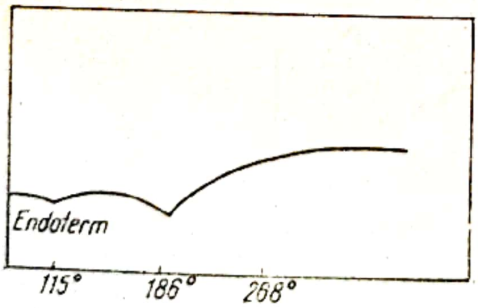
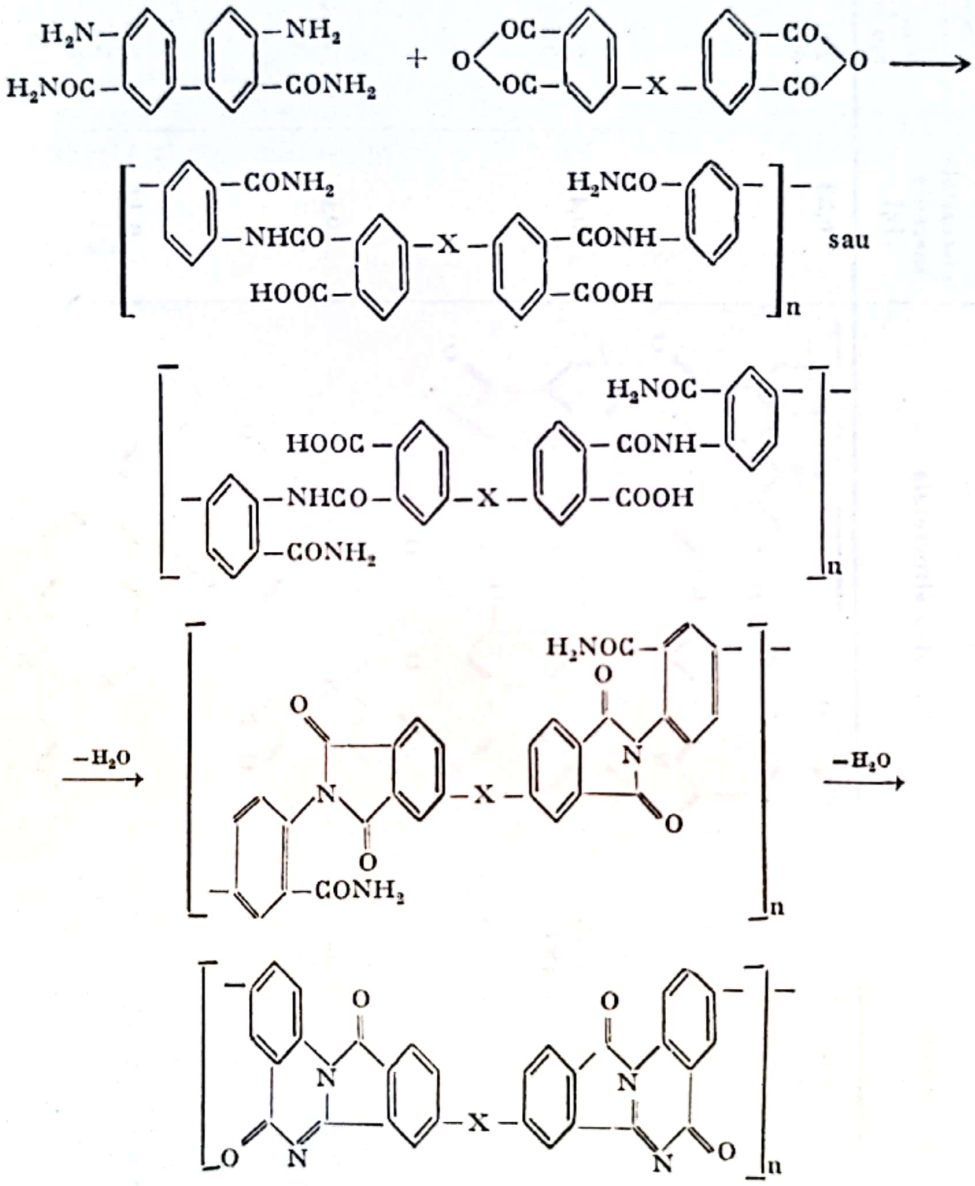


Fig. 17. — ATD la poliizoindolochinazolindione.

au fost extinse la reacţiile compuşilor tetrafuncţionali. Mecanismul reacţiei a fost analizat prin analiză termică diferenţială, analiză termogravimetrică, spectrografie IR şi UV. ATD arată că ciclizarea în imidă şi în izoindolochinazolindionă are loc la temperaturi în jur de 115° şi 186° (fig. 17).

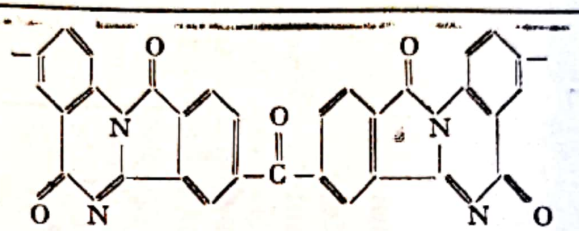
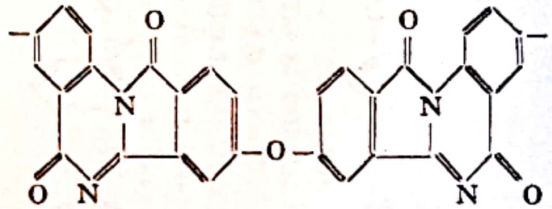
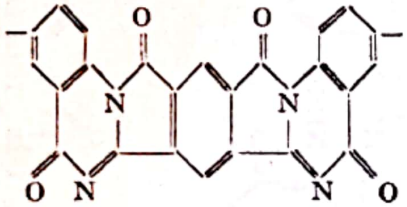
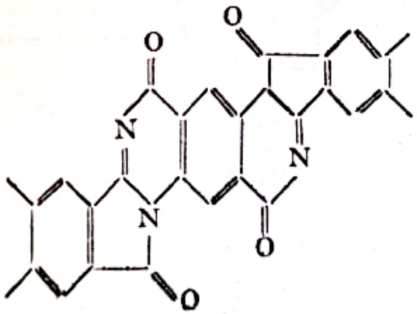
Au fost utilizaţi pentru această reacţie următorii monomeri tetrafuncţionali: dianhidridele acizilor benzofenon-3,3′,4,4′-tetracarboxilic şi difenileter-3,3′,4,4′-tetracarboxilic cu 4,4′-diamino-3,3′-diamidodifenilamida. Secvenţele acestei reacţii sînt redate în schema următoare:



Stabilitatea termică este foarte ridicată în gaze inerte. În aer descompunerea începe la o temperatură relativ joasă (380—400°), probabil datorită unei ciclizări incomplete care lasă în lanţ grupări oxidabile. Re-

Tabela 21

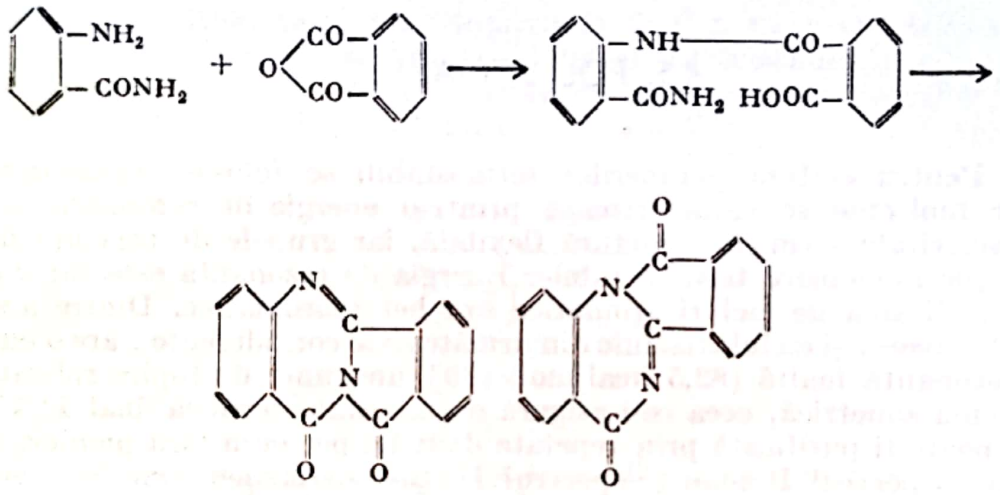
Polizoindolochinazolindione [36]

Produşi de plecare	Unitatea structurală	Viscozitate inerentă [η]	Spectre UV	
			λ_{max} mμ	$E^{1\%}_{1\,cm}$
Dianhidrida ac. benzofenon — tetracarboxilic + 4,4′-diamino-3,3′-diamido-difenil		0,33	236 316	895 531
Dianhidrida ac. difenileter-tetracarboxilic + 4,4′-diamino-3,3′-diamido-difenil		0,42	240 315	1 052 575
Dianhidrida piromelitică + 4,4′-diamino-3,3′-diamido-difenil		0,63	237—240 317	856 512
Dianhidrida piromelitică + 2,5-diamino-tereftalamidă		0,49	217 245 300	838 832 512

Scanned with OKEN Scanner

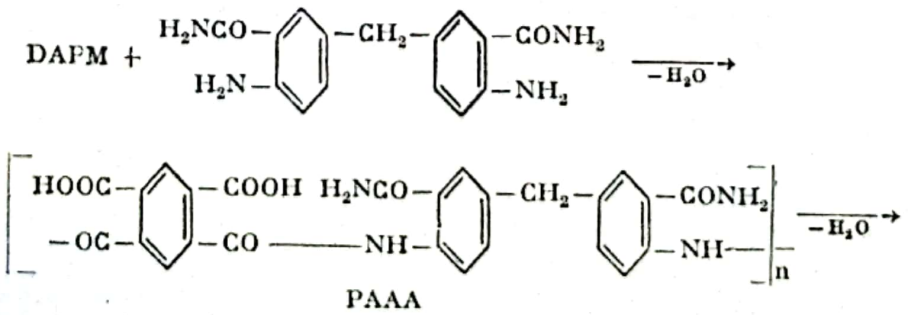
zultatele observate în atmosferă de argon sînt în acord cu afirmațiile lui Tessler [37], care arată că o structură scalară, chiar imperfectă, este mai stabilă decît un lanț simplu. Aceste imperfecțiuni însă au, în aer, o importanță deosebită, fiind poziții care favorizează oxidarea. Ciclizarea termică a modelelor a fost efectuată la temperaturi relativ joase; pentru polimeri sînt necesare condiții mai energice. Acest fapt se explică printr-o reorganizare a lanțului polimeric la trecerea în imidă. Datorită acestei rearanjări, ciclizarea totală este împiedicată. În tabela 21 sînt redate proprietățile unor polichinazolindione.

Kurihara [38], analizînd produsul (I) obținut de Gaudemaris din antranilamidă și anhidridă ftalică, propune o altă structură (II):

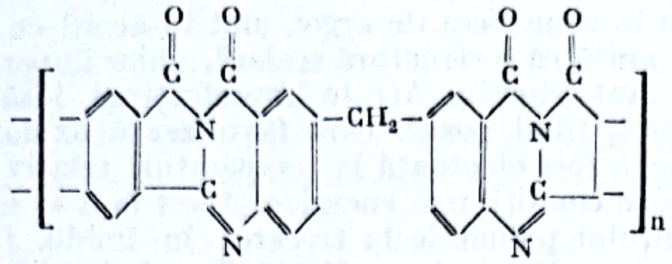


II I

Structura propusă se bazează pe datele furnizate de analiza spectrală UV și RMN. Autorii japonezi au obținut polimeri din anhidrida piromelitică și 4,4′-diamino-3,3′-diamido-difenilmetanul. În prima fază se formează un poliamidoaminoacid (PAAA), care, prin deshidratare, trece într-o poliimid-amidă și aceasta se ciclizează în poliizoindolochinazolindionă cu structura III, după schema următoare:



PAAA



III

Polimerul III are o stabilitate termică excelentă.

4.5. POLI-s.TRIAZINE

Pentru sinteza polimerilor termostabili se folosesc monomeri ale căror molecule se caracterizează printr-o energie de rezonanţă înaltă, nereactivitate termică, structură flexibilă, iar grupele de legătură dintre unităţile monomere termic stabile. Energia de rezonanţă este satisfăcută prin utilizarea de cicluri aromatice sau heteroaromatice. Dintre acestea a fost cercetat şi ciclul triazinic din următoarele considerente : are o energie de rezonanţă înaltă (82,5 kcal/mol) [39], un punct de topire ridicat şi o moleculă simetrică, ceea ce-i asigură o stabilitate termică înaltă. s.Triazina poate fi purificată prin repetate distilări pe sodiu fără pierderi apreciabile. Spectrul Raman şi spectrul IR ale s.triazinei sînt în acord cu structura sa aromatică [40]; 1,3,5-trifenil-s.triazina este un compus foarte stabil, care poate fi distilat la 460° în aer la presiunea normală fără să se descompună. Este deci de aşteptat ca şi polimerii conţinînd nuclee aromatice şi s. triazinice să fie termostabili.

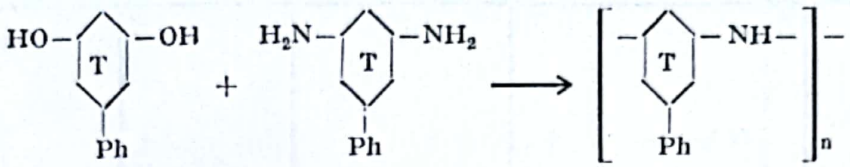
Politriazinele au fost preparate prin următoarele procedee :

a) din monomeri conţinînd cicluri triazinice substituite cu grupe reactive ca halogen, amino, hidroxi [41]. Dintre monomerii triazinici, cea mai utilizată este clorura de cianuril, al cărei atom de clor reacţionează selectiv cu reactivii nucleofili. Reactivitatea clorurii de cianuril poate fi comparată cu a clorurilor acide. Astfel, cu aminele s-au obţinut melamine substituite [42]; de asemenea cu derivaţi fenolici clorura de cianuril formează polimeri;

b) prin formarea ciclului triazinic, utilizînd variate sinteze [43]. Astfel, trimerizarea nitrililor [44], [45] şi a iminoeterilor [46] conduce la un ciclu triazinic. Extinderea acestor reacţii la compuşi difuncţionali a fost folosită pentru prepararea de politriazine.

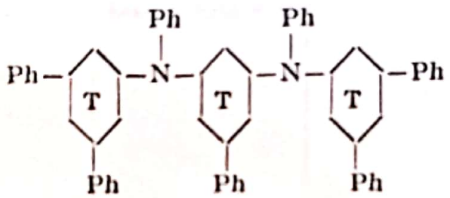
S-au preparat poli-s.triazine liniare prin policondensarea unor derivaţi fenoxitriazinici cu guanamina [47]. Reacţia a fost condusă în azot la temperatura de 260—300°, formîndu-se polimeri insolubili în

solvenţii obişnuiţi, solubili în acid sulfuric şi care se topesc în jur de 350°. Aceşti polimeri au fost caracterizaţi prin spectre IR:

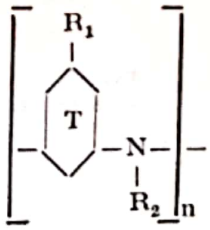


(s-a notat nucleul triazinic cu T pentru simplificare).

Ehlers şi colab. [48], prin topirea la 200° a unor clor-triazine şi amino-triazine, obţin dimeri, trimeri şi tetrameri triazinici. Analiza termogravimetrică a acestor compuşi arată că descompunerea are loc între 350 şi 450°, derivaţii N-fenilici fiind cei mai stabili:



Aceiaşi autori [41] obţin poli-s.triazinilenimide, care se prezintă ca nişte răşini galben-brune, solubile în benzen, *m*-cresol sau fenol, cu greutatea moleculară relativ mică (16 000).



R_1 şi R_2 = H, Cl, CH_3, C_6H_5, OC_6H_5, NHC_6H_5

Poli (6-fenil-N-metil-2,4-s.triazinilenimida) are viscozitatea 0,35 şi cea mai mare greutate moleculară dintre toţi polimerii sintetizaţi. Poli(6-cloro-N-fenil-2,4-triazinilenimida) are o rezistenţă mecanică considerabilă la temperatura camerei. Tabela 22 prezintă proprietăţile triazinilenimidelor.

S-au preparat şi poli-s.triazinileneteri [49] prin policondensarea interfacială a clorurii de cianuril cu bis-fenoli în soluţii concentrate de hi-

Tabela 22

Proprietăţile poli-s. triazinilenimidelor[41]

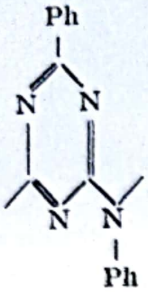
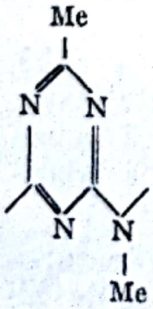
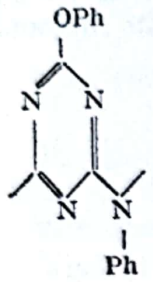
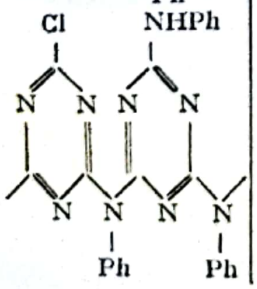
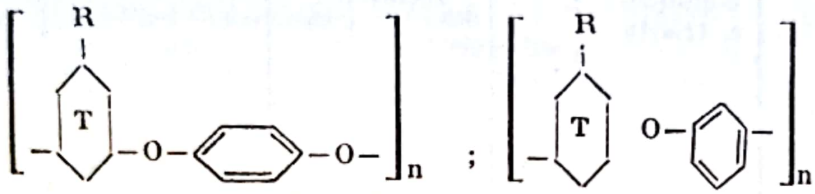
Structura	Produşi de plecare	Aspect	Solvent	Viscozitate inerentă [η]	P. topire sau înmuiere °C
	2-Ph-4-Cl-6-anilido-s. triazin	răşină brun-deschis sfărîmicioasă	benzen	0,07	185
	2-Ph-4-Cl-6-metilamino-s. triazin	răşină galben-deschis sfărîmicioasă	m-cresol	0,30	235—365
	2-Ph-4-Cl-6-amino-s. triazin	răşină galben-deschis	insolubilă		250—320
	2-Me-4,6-Cl-s. triazin + 2-Me-4,6-dianilido-s. triazin	răşină roşu-închis	fenol	0,06	250
	2-Me-4,6-Cl-s.triazin + 2-Me-4,6-Me-amino-s. triazin	pudră roşie	fenol	0,18	490

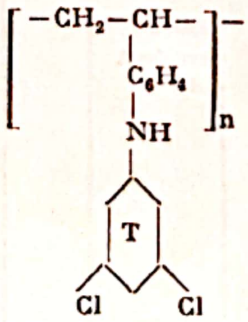
Tabela 22 *(continuare)*

Structura	Produşi de plecare	Aspect	Solvent	Viscozitate inerentă [η]	P. topire sau înmuiere °C
	2,4-difenoxi-6-anilido-s. triazin	pudră brun-închis	insolubilă		155
	2-Cl-4,6-dianilido-s. triazin	răşină galben-deschis	*m*-cresol	0,03	205
	2,4-dicloro-6-amino-s. triazin	idem	insolubilă	—	440
	2,4-dicloro-6-anilido-s-.triazin	răşină galbenă, dură	*m*-cresol	0,15	175
	Cl-cianuril-2,4,6-trianilido-s. triazin	răşină galben-deschis	insolubilă		355

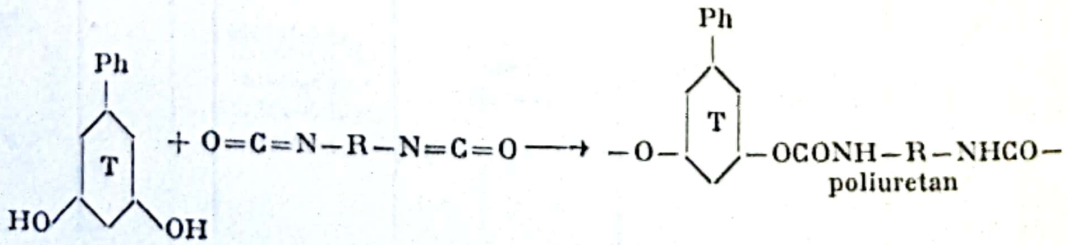
droxid de sodiu. Polimerii astfel obţinuţi sînt insolubili în toţi solvenţii organici, infuzibili, au greutăţi moleculare mari şi o bună stabilitate termică. Prin schimbarea condiţiilor de reacţie se poate varia natura polimerilor. Astfel o durată lungă de contact la interfaţa zonelor de reacţie furnizează politriazine reticulate, iar reducerea timpului de contact conduce la polimeri liniari conţinînd şi atomi de clor în moleculă. Din aceşti polimeri s-au format filme:

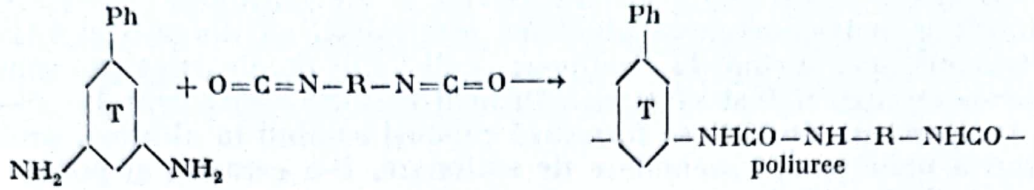


S-au obţinut de asemenea polimeri cu grupe s.triazinice reactive prin tratarea poli-*p*-hidroxistirenului şi poli-*p*-aminostirenului cu clorură de cianuril [50]. Reacţia se conduce în soluţie de acetonă, utilizînd trimetilpiridina ca acceptor acid. Polimerii reacţionează cu anilina, 1-efedrina şi cu amoniacul, însă nu reacţionează cu polimeri naturali ca serumalbumina.



Printr-o reacţie de poliadiţie [51] au fost sintetizaţi de asemenea polimeri cu cicluri s.triazinice. Astfel benzoguanamina sau 2-fenil-4,6-dihidroxitriazina, reacţionează cu diizocianaţii în DMSO sub azot, formînd poliurei şi poliuretani. Poliuretanii precipită după scurt timp, arătînd că grupele OH au o viteză de reacţie mai mare decît NH cînd sînt legate la ciclul triazinic:

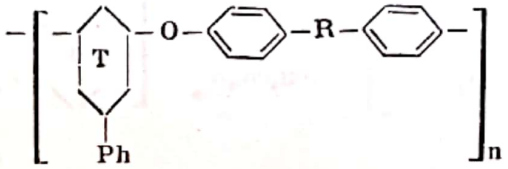




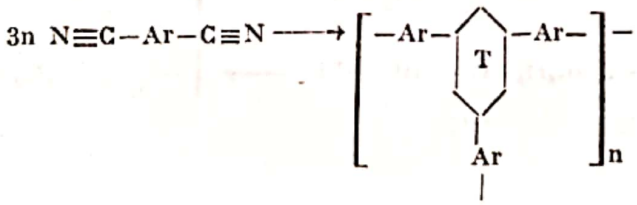
R = *p*-fenilen, *p*-tolil, hexametilen

Polimerii obţinuţi au greutăţi moleculare mici. Poliuretanul are un grad de polimerizare mai mare decît poliureea, iar aceasta un punct de topire mai înalt decît poliuretanul.

Néel şi colab. [52] obţin polimeri liniari utilizînd diclortriazine şi bis-fenoli sau diamine aromatice, de tipul



S-au obţinut polimeri s. triazinici reticulaţi, cu bună stabilitate termică, prin trimerizarea dinitrililor aromatici la încălzire în prezenţa acidului clorsulfonic [53]. Au fost aleşi următorii dinitrili: 4,4′-dinitrildifenil, 4,4′-dinitril-difenilmetan, 4,4′-dinitrildifenileter:



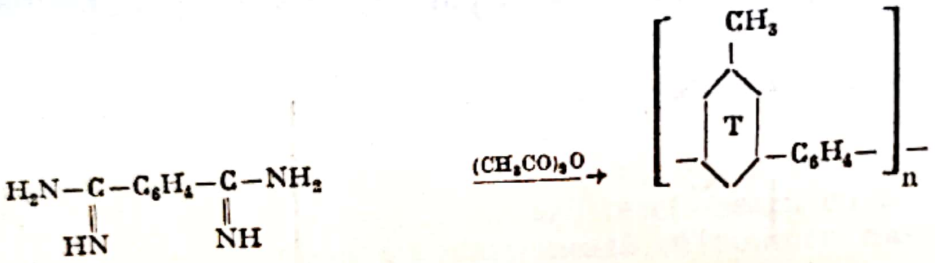
Ar = *p*-C_6H_4; $C_6H_4-C_6H_4$; $C_2H_4-CH_2-C_6H_4$; $C_6H_4-O-C_6H_4$

Cel mai stabil dintre aceşti polimeri este cel format din diciano-difenil-metan; pierde 30 % din greutate încălzit în aer la 500°. Proprietăţile acestor polimeri au fost comparate cu ale polimerilor melaminici preparaţi din clorura cianurică şi diamine aromatice. S-au polimerizat şi unii dinitrili-eteri fluoruraţi, obţinîndu-se politriazine fluorurate cu o stabilitate termică foarte ridicată.

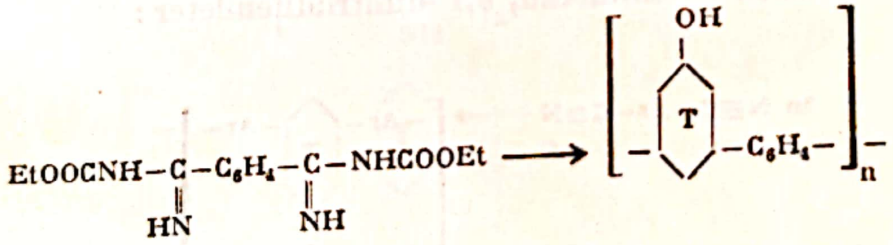
Reacţia de condensare a metil-s.triazinei cu aldehide aromatice în acid sulfuric conduce la stiriltriazine cu randament de 99 %. Elias şi Greth [54] au cercetat reacţia, au determinat constantele de viteză şi au

sintetizat o serie de compuşi noi de triazină. În continuare reacţia a fost aplicată la policondensarea aldehidei tereftalică, cu dimetil- şi trimetil-s. triazină, conducînd la polimeri poli-vinilenfenilentriazine solubile. Policondensarea a fost efectuată în acid sulfuric concentrat la 25—60°. La temperatura de 100° se formează produşi solubili în alcaline, probabil datorită unor reacţii secundare de sulfonare. S-a cercetat şi policondensarea în hidroxid de potasiu metanolic; în acest caz se obţine un grad mic de polimerizare. Condensarea aldehidei tereftalice cu trimetiltriazina conduce la polimeri reticulaţi şi insolubili. Analizele spectrale în UV arată că polimerii nu formează sisteme complet conjugate.

Aceiaşi autori [55] întrebuinţează pentru obţinerea ciclului triazinic reacţia de condensare a tereftalamidinei cu anhidrida acetică :



S-a obţinut poli(6-metil-2,4-triazinil) 1,4-fenilen, solubil în acid sulfuric. De asemenea, diesterul etilic al tereftaldiamidinei la încălzire trece în poli(6-hidroxi-2,4-triazinil)1,4-fenilen :

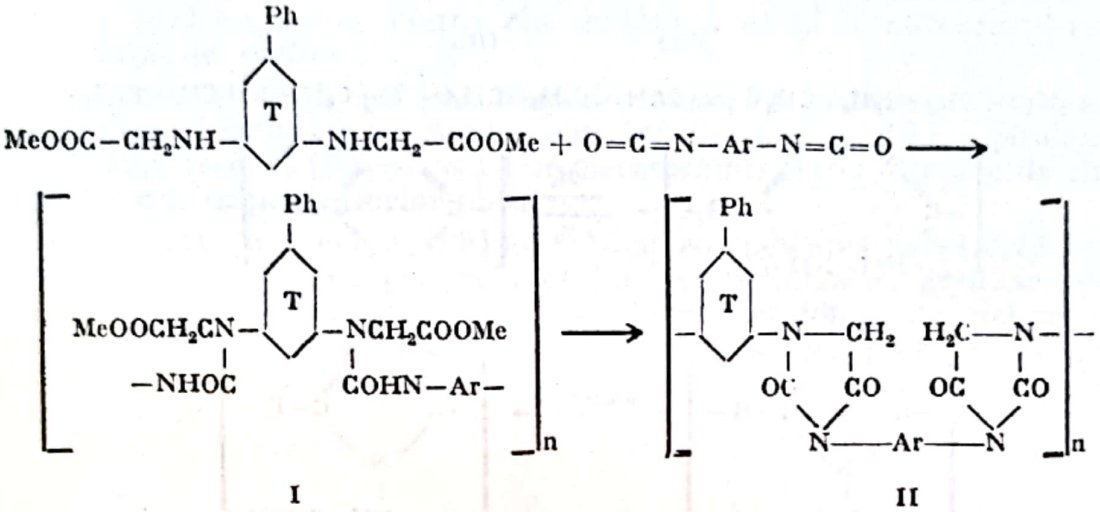


Acest polimer este insolubil în acid sulfuric, piridină şi alţi solvenţi, are un grad mic de polimerizare, de ordinul 5—6, datorit, probabil, insolubilităţii sale în mediul de reacţie. Formarea ciclului triazinic a fost urmărită prin analiza spectrelor IR.

S-a cercetat degradarea termică a polimerilor triazinici conţinînd în lanţul principal grupe vinilice şi fenilenice [56]. Reacţia de degradare începe la temperaturi mai mici, la polimerii fără grupe vinilice (200—250°), iar la cei cu grupe CH=CH ea are loc la 380—400°. Degradarea este datorită unor reacţii necunoscute încă. S-a constatat că ciclul triazinic nu se descompune cu formare de nitril.

Au fost sintetizaţi polimeri conţinînd şi alţi heterocicli pe lîngă cei triazinici. Prin reacţia esterilor glicinici ai triazinei cu izocianaţi aromatici

s-au obţinut polihidantoin-triazine. Reacţia a fost studiată pe modele şi extinsă la produşi difuncţionali. Astfel 2,4-diglicinilesterul 6-fenil- s. triazinei a fost policondensat cu diizocianatul de dibenzil, de 2,4-tolil şi de ditolilmetan. S-au obţinut polihidantoin-triazine, după schema [57]



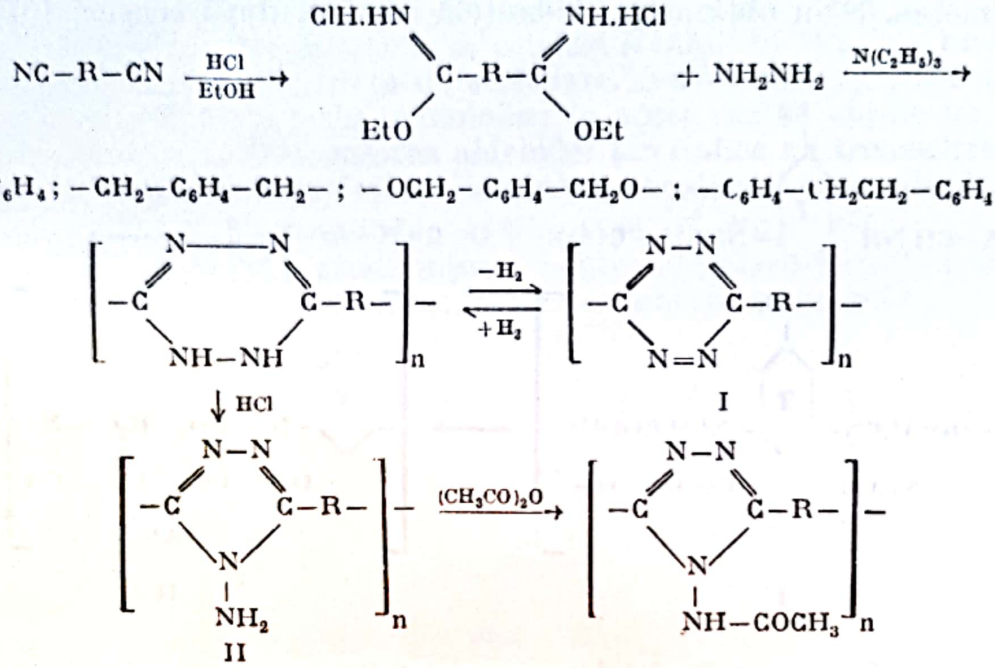
În prima fază se formează un poliester ureidic triazinic (I), care, printr-o încălzire ulterioară, în prezenţa acidului clorhidric, se ciclizează, formînd o polihidantointriazină (II). Conversia esterului poliureidic la polihidantoină a fost urmărită spectrofotometric. Se constată că ciclizarea nu este completă. Polimerii formaţi nu sînt solubili în solvenţii polari aprotici, ci numai în acid sulfuric şi NMP cu LiCl. Din această soluţie s-au obţinut filme transparente, dar casante. Stabilitatea termică a polimerilor este inferioară altor poliheterocicli.

4.6. POLI-1,2,4,5-TETRAZINE

O metodă clasică, uşoară şi rapidă care conduce la ciclul tetrazinic este condensarea iminoeterilor cu hidrazina [58]. Această reacţie a fost utilizată în ultimii ani pentru sinteza diferiţilor derivaţi de tetrazină. [59] — [62].

Zugrăvescu şi colab. [63] au folosit această reacţie pentru prepararea unei serii de politetrazine, adaptînd la produşii difuncţionali un procedeu al lui Wiley [64], menţionat în literatură pentru monotetrazine. În acest scop s-au folosit ca substanţe de plecare dinitrili aromatici şi s-au obţinut poli-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazine, trecînd prin iminoeteri. Prin dehidrogenarea polidihidrotetrazinelor se formează poli,1,2,4,5-tetrazine.

Este de remarcat că polihidrotetrazinele, printr-o contracţie de ciclu, trec în poli-4-amino-1,2,4-triazoli. Reacţiile au loc după schema



Autorii au urmărit prepararea unui polimer avînd lanţul macromolecular format printr-o succesiune alternantă de cicluri benzenice şi tetrazinice de tipul I. De asemenea s-a studiat introducerea grupelor $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ şi $-OCH_2-$ între ciclurile din lanţ pentru a obţine polimeri mai flexibili şi mai solubili, eventual capabili de a forma filme şi fibre. Policondensarea diiminoeterilor cu hidrazina prezintă diferite aspecte în funcţie de raportul reactanţilor şi de condiţiile experimentale. Dacă se ia 4 moli de hidrazină anhidră la 1 mol diiminoeter în etanol anhidru, catalizator fiind trietilamina, se obţine ca produs principal poli-1,2-dihidrotetrazina simetrică, care se separă din soluţie ca un produs slab colorat în roz şi care se oxidează uşor în aer cu schimbarea culorii. Aceeaşi reacţie, în prezenţa unui catalizator mai puţin bazic ca fenildimetilamina, formează o diamidrazonă, care, cu exces de hidrazină, trece în poli-1,2-dihidrotetrazină. Oxidarea cu nitrat de sodiu şi acid acetic a polidihidrotetrazinelor conduce la politetrazine, intens colorate în roşu, a căror structură a fost stabilită prin analize elementare şi spectrale [65]. Reacţia este reversibilă. Politetrazina, redusă cu zinc şi acid acetic, se decolorează, trecînd în polidihidrotetrazine. Acestea, prin încălzire cu acid clorhidric, suferă o îngustare a ciclului cu formare de poli-4-amino-1,2,4-triazol.

Poli-1,2,4,5-tetrazinele sînt insolubile în solvenţii organici obişnuiţi, fiind greu solubile în DMSO, *m*-cresol şi acid sulfuric. Solubilitatea

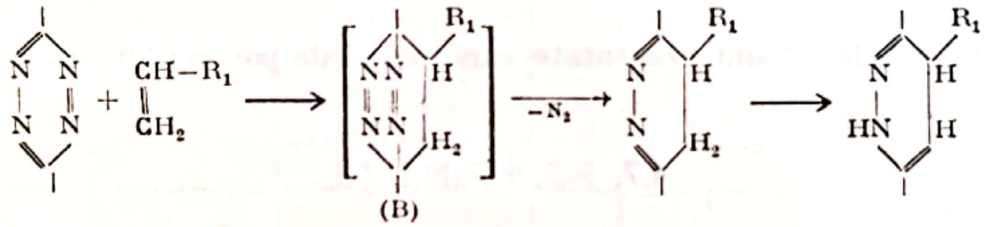
Scanned with OKEN Scanner

creşte cu numărul grupelor $-CH_2-$ din lanţ, fiind minimă pentru compuşii complet aromatici. Din aceşti polimeri s-au obţinut filme din soluţii de DMSO. Studiul stabilităţii termice arată pentru politetrazine un început de descompunere în jur de 300°, iar peste 400° viteza de descompunere creşte rapid.

Nucleul tetrazinic este susceptibil de diverse transformări. Studii recente [66] au arătat marea reactivitate a di-3,6-tetrafluoroetil-tetrazinei faţă de olefine.

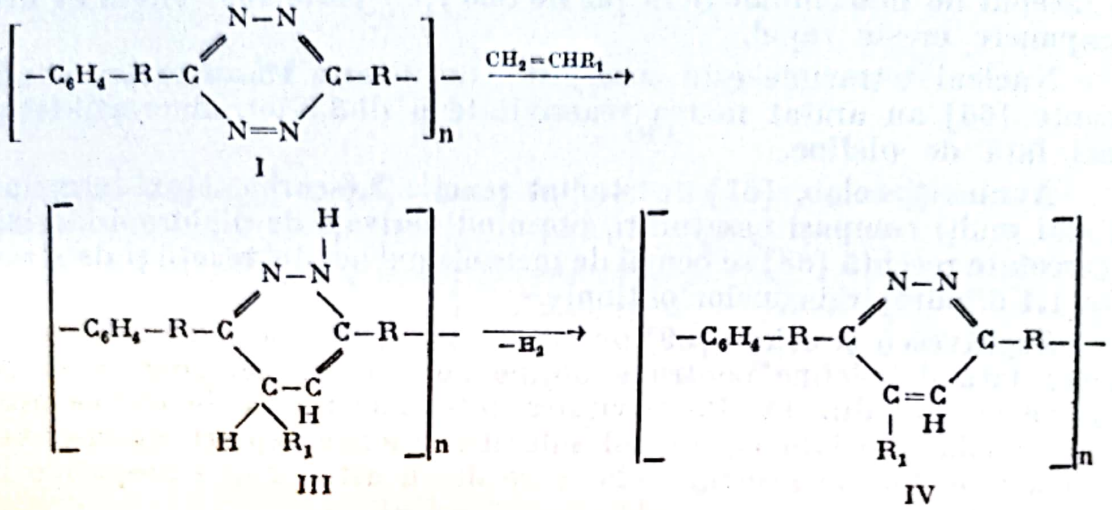
Avram şi colab. [67] au studiat reacţia 3,6-carbometoxi-tetrazinei cu mai mulţi compuşi nesaturaţi, obţinînd derivaţi de dihidropiridazină. O cercetare recentă [68] se ocupă de mecanismul acestei reacţii şi de structura 1,4-dihidropiridazinelor obţinute.

Zugrăvescu şi colab. [69] au studiat comportarea poli-1,2,4,5-tetrazinelor faţă de olefine pentru a obţine noi polidiazine, greu accesibile printr-o sinteză directă. Reactivitatea tetrazinelor faţă de olefine este, fără îndoială, asociată cu efectul substituenţilor acceptori de electroni din poziţiile 3,6 ale acestui ciclu, care devin astfel mai susceptibile la atacul olefinei:



Adiţia olefinei la sistemul dienic al nucleului tetrazinic este faza care determină viteza de reacţie. Marea tensiune a intermediarului biciclic (B) duce la eliminarea spontană a unei molecule de azot cu formarea ciclului dihidropiridazinic. S-a constatat că un amestec de politetrazină şi olefină solvite în DMSO reacţionează cu degajare de azot, formînd o soluţie incoloră. Reacţia poate fi activată prin încălzire la o temperatură mai mult sau mai puţin ridicată, în funcţie de olefina utilizată. Sfîrşitul reacţiei este semnalat prin dispariţia degajării de azot şi mai ales prin dispariţia culorii roşu intens, caracteristică tetrazinelor; se formează poli-1-4-dihidropiridazine (III), care prin oxidare trec în polipiridazine (IV). Reacţia lui (I) cu fenilacetilena conduce direct la o polipiridazină (IV), însă, această reacţie cere o temperatură mai ridicată şi un timp mai îndelungat, deoarece dienofilele cu legătură triplă au o reactivitate mai redusă decît cele cu legătură dublă faţă de tetrazine. Spectrele IR, ca şi analizele produşilor (III), arată că transformarea ciclurilor tetrazinice nu este totală. Temperaturile de topire şi stabilitatea termică a polimerilor sintetizaţi depind de natura radicalilor R din lanţ.

Transformarea poli-s.tetrazinelor în polipiridazine poate fi reprezentată prin schema



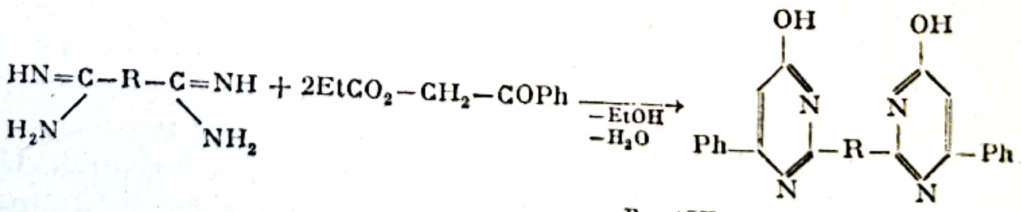
$R = CH_2, OCH_2, OCH_2CH_2$
$R_1 = Ph, CN, COOMe$

În tabela 23 sînt prezentate caracteristicile polimerilor sintetizați.

4.7. POLIPIRIMIDINE

Dintre inelele aromatice cu 6 atomi, pirimidina și mai ales derivații săi hidroxilați se remarcă printr-o înaltă stabilitate termică. Din acest motiv s-au întreprins cercetări privind sinteza de poli-4-hidroxipirimidine [70]. Ca procedeu de sinteză s-a ales condensarea bis-amidinelor cu β-cetoesteri, cale cunoscută pentru obținerea ciclului pirimidinic. Pentru a se determina condițiile experimentale, s-au sintetizat două modele: a) din benzoilacetat de etil și o diamidină; b) din tereftaloilbisacetat de etil și benzamidină.

După cum se observă din schemă pe calea a)

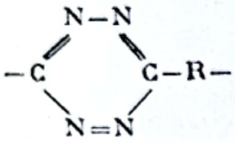
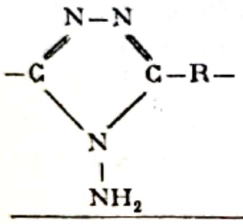
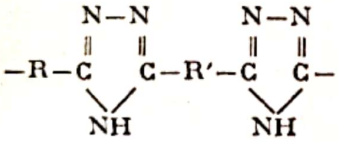


$R = (CH_2)_n,\ p\text{-}C_6H_4,\ CH_2C_6H_4CH_2.$

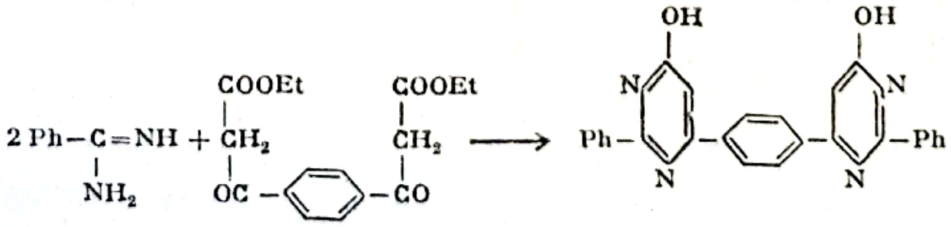
se obține un produs în care cele două inele pirimidinice sînt unite în poziția 2 prin resturi alifatice sau aromatice. Punctele de topire sînt in-

Tabela 23

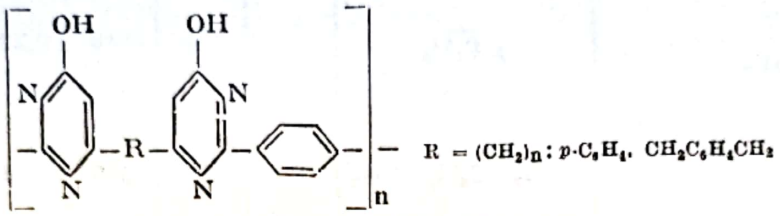
Poli-1,2,4-triazoli şi poli-1,2,4,5-tetrazine [63]

Unitatea structurală	R	R'	Ponderea unităţii	P. topire °C	Viscozitate inerentă [η]	Stabilitate termică °C	Stabilitate termică pierderi %
	p-C_6H_4		156	340	0,27	300 400	8,64 28
,,	$-CH_2-C_6H_4-CH_2$		184	340	0,28	300 400	3,11 10
,,	$-C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4$		260	340	0,18		
	p-C_6H_4		158	340	0,25	300 400	3,20 10
,,	$-CH_2-C_6H_4-CH_2$		186	340	0,17	300 400	3,70 11
	$(CH_2)_2$	p-C_6H_4		350			
,,	$(CH_2)_8$	p-C_6H_4		350	1,05	400	1
,,	$(CH_2)_8$	$(CH_6)_4$		350	0,6	400	8

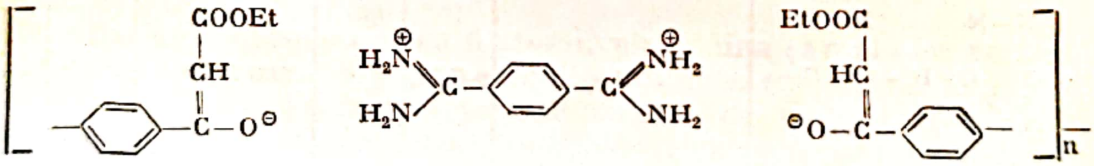
fluenţate de natura lui R, radicalul fenil favorizînd punctul de topire cel mai înalt. Al doilea model, în care inelele pirimidinice sînt unite în poziţia 6 prin radicalul p-fenilen, a fost obţinut conform schemei



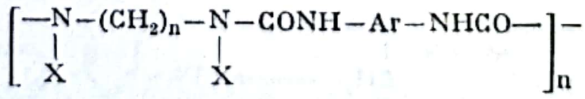
Ultimul model are punctul de topire net superior modelelor anterioare în care legătura dintre cicluri a angajat poziţia 2. După stabilirea condiţiilor experimentale s-a trecut la policondensarea unor diamidine alifatice sau aromatice cu tereftaloil-bisacetatul de etil. Au fost astfel obţinuţi 4 polimeri noi, în care legăturile între cicluri se realizează prin poziţiile 2 şi 6 ale nucleului 4-hidroxipirimidinic de tipul



Polimerii astfel obţinuţi sînt pulberi slab colorate, insolubili în solvenţi organici obişnuiţi, solubili în soluţie de hidroxid de sodiu din care pot fi precipitaţi prin acidifiere. Este interesant de semnalat că, în cazul cînd R = p-C_6H_4, la începutul reacţiei apare un precipitat cristalin. Analizele au arătat că acesta este un prepolimer ionic, un produs cu structură amidinium-enolat, care ia naştere printr-un transfer de protoni ce preced policondensarea propriu-zisă :

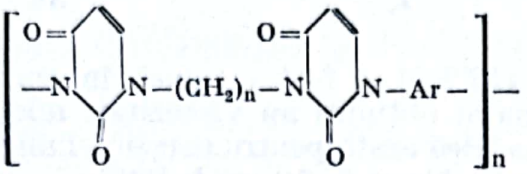


Alte două tipuri de noi polimeri heterociclici, de structuri polihidrouracil şi poliiminoimidazolildione, au fost preparate prin reacţia de ciclizare a unor poliurei substituite [71], cu 2-cianoetil- şi 2-carbometoxietil. Diizocianaţii următori : metilen bis-(4-fenilizocianat)-2,4-tolilendiizocianat şi 3,3′-dimetoxi-4,4′-difenilen-diizocianat, reacţionează cu diamine alifatice în soluţie la temperatura camerei, pentru a da polimeri de poliuree substituită :



X = CH_2CH_2CN ; CH_2CH_2COOMe n = 2, 3, 6

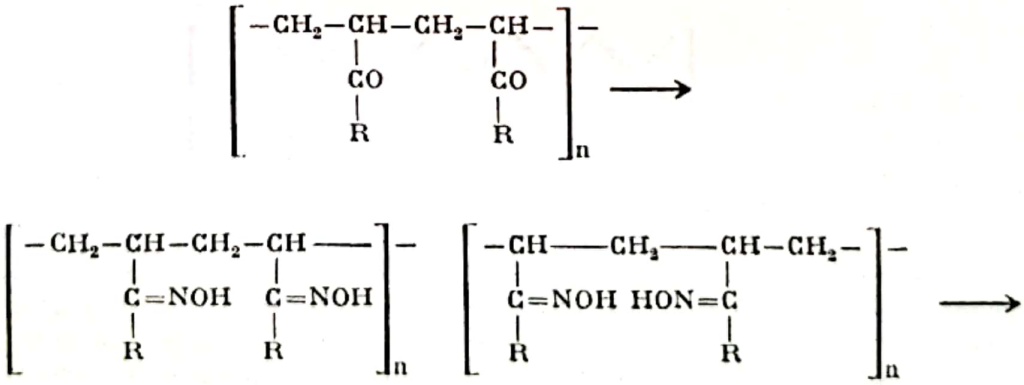
Aceste poliurei se topesc în jur de 175° şi au viscozitatea inerentă = 0,1...1,2. Sînt solubile în *m*-cresol şi DMF, iar prin ciclizare în PPA la încălzire, trec în polihidrouracili :



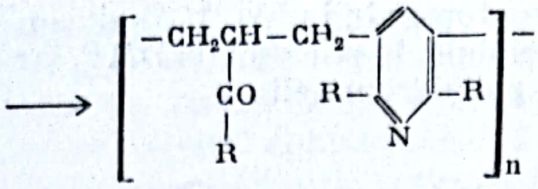
Polihidrouracilii au punctele de topire cu 100—150° mai ridicate decît poliureele precursoare şi reţin unele proprietăţi de solubilitate. Ei sînt mai termostabili decît polimerii iniţiali.

4.8. POLIMERI PIRIDINICI

Stabilitatea termică şi chimică deosebită a nucleului piridinic a constituit principalul motiv care a condus la studiul unor polimeri ce încorporează în lanţ acest ciclu. O metodă pentru sinteza acestor polimeri a fost sugerată de lucrarea lui Marvel [72] asupra structurii polimetilvinilcetonei. S-au cercetat mai multe metode de polimerizare [73] atît a polimetilvinilcetonei (PMVC), cît şi a polifenil vinilcetonei (PFVC) : polimerizare în bloc, în emulsie, cu iniţiatori. Într-o primă etapă s-a obţinut o polimetilvinilcetonă cu o viscozitate inerentă de 1,25—2,60, care a fost apoi transformată în oximă. Aplicînd la această polioximă reacţia de închidere de ciclu cunoscută pentru 1,5-dioxime (reacţia Knoevenagel) s-a obţinut un polimer conţinînd unităţi 2,6-dimetilpiridinice în proporţie de 76 % şi cu o viscozitate inerentă 3,2—3,6. Reacţiile au loc după schema următoare :

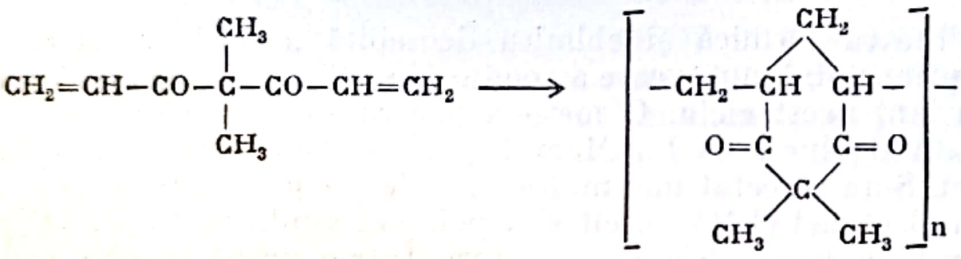


R = Me (PMVC) ; Ph (PFVC)



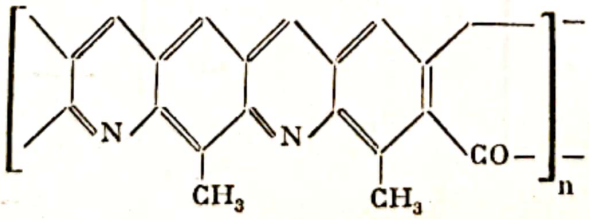
Polimerizarea (PFVC) a fost condusă în emulsie în prezenţă de Triton X-301. Polimerii obţinuţi au viscozităţi mici, între 0,14 şi 0,17, analiza termogravimetrică arată pentru aceşti polimeri o pierdere în greutate de 3,2 % după o încălzire de 12 ore la 225°.

Alţi polimeri cu ciclu piridinic au fost obţinuţi prin polimerizarea diacrilmetanului [74]. Acest produs are o structură 1,3-dicetonică, şi anume 4,4-dimetil-1,6-heptadien-3,5-diona. Polimerizarea acestei dicetone prin radicali liberi, cu iniţiator de 2,2′-azoizobutironitril în solvenţi variaţi, conduce la un polimer liniar solubil. Aceeaşi dicetonă, lăsată la temperatura camerei mai mult timp, formează un polimer tare, insolubil şi neprelucrabil:



(I)

Încercările de a prepara dioxime din produsul (I) nu au avut succes. În mediu puternic alcalin cu hidroxilamina se formează un polimer monoximat galben-oranj solubil. Prin deshidratarea acestui derivat oximic la 220° în vacuum se obţine un polimer negru insolubil, care corespunde structurii

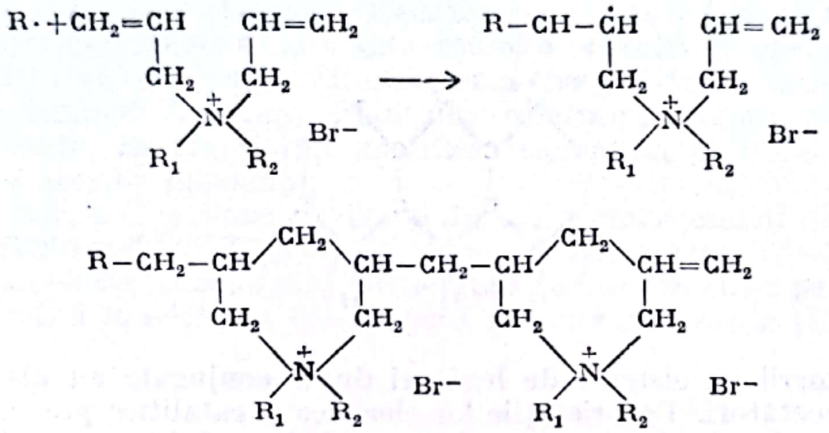


Acest polimer cu structură chinolinică prezintă o termostabilitate interesantă. Încălzit între 300 şi 500°, pierde 20 % din greutate, iar peste această temperatură rezistă pînă la 900° fără pierderi sensibile de greutate.

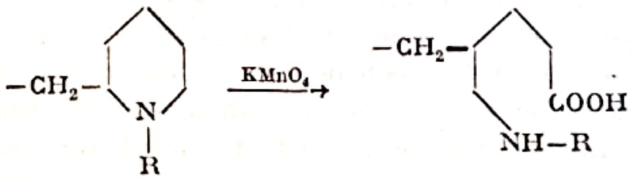
S-au preparat polimeri cu cicluri piperidinice din derivaţi cuaternari de amoniu cu grupări alilice [75]. Compuşii care conţin 3 sau mai multe grupe alil formează polimeri reticulaţi, infuzibili şi insolubili.

Acei cu două grupe alil, prin polimerizare iniţiată de 2,2′-azoizobutironitril, formează lanţuri conţinînd cicluri piperidinice N-substituite, alternînd cu grupe metilenice. Oxigenul influenţează polimerizarea: cînd aceasta este condusă sub azot, se obţin polimeri cu greutăţi moleculare mai mari.

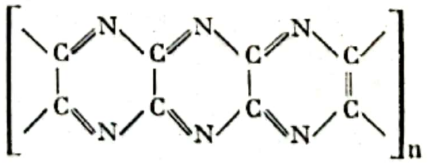
Ciclopolimerizarea dialilaminelor poate fi reprezentată astfel:



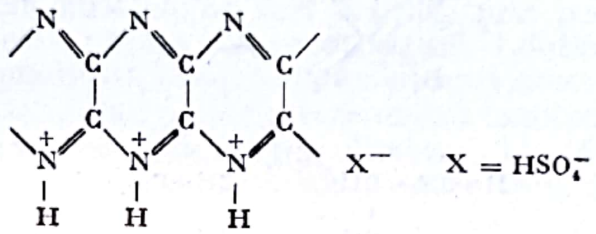
Polimerii liniari solubili, obţinuţi din monomeri cu formula generală $[(CH_2 = CH - CH_2)_2NR_2]^+Br^-$, au fost supuşi unei degradări termice [75]. S-au format produse rezultate prin scindarea ciclului piperidinic, ceea ce confirmă structura propusă de autori:



Un alt compus cu inele hexagonale condensate este paracianogenul [76], care poate fi obţinut prin încălzirea oxamidei mai multe ore la presiune. Se formează un produs brun, care conţine un sistem larg de legături duble conjugate fără grupe CN libere, cu structura

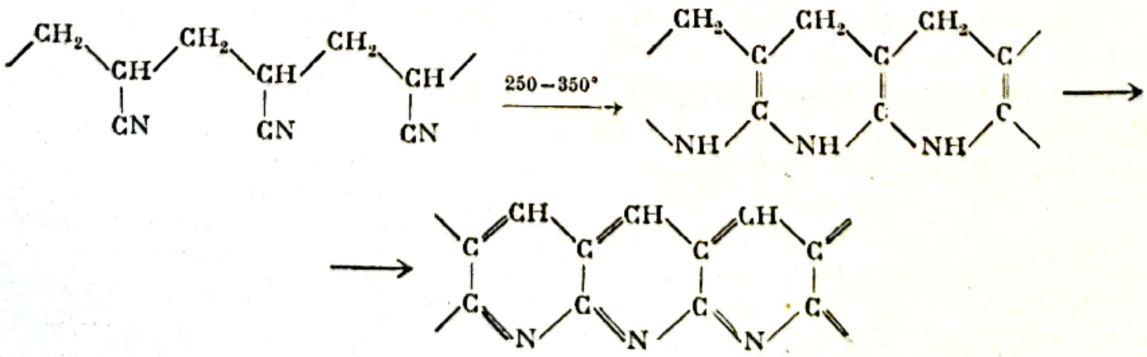


Proprietăţile fizico-chimice şi spectrul IR al acestui produs, comparate cu cele a paracianogenului preparat prin descompunerea termică a cianurilor de argint sau de mercur, sînt identice. Este insolubil în apă şi solvenţi organici, rezistent la atacul agenţilor chimici. Prin ardere dă cianogen, iar la temperaturi mai înalte carbon şi hidrogen. Prin oxidare în aer, structura ciclică este distrusă. Se dizolvă în acizi minerali concentraţi, formînd soluţii fluorescente, ceea ce sugerează o structură ciclică stabilizată prin rezonanţă; în soluţii, moleculele sînt ionizate, probabil în forma:



Polimerii cu sisteme de legături duble conjugate au atras atenţia multor cercetători. Proprietăţile lor electrice şi catalitice prezintă o mare importanţă, de altfel ca şi înaltul lor grad de stabilitate termică. Aceşti polimeri au proprietăţi de semiconductori [77]. În prezent, se sintetizează şi se studiază mulţi polimeri liniari, cu o conjugare neîntreruptă de-a lungul catenei macromoleculare.

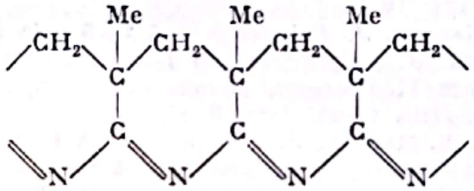
S-a observat formarea polimerilor cu cicluri piridinice condensate prin oxidarea poliacrilonitrilului (PAN) la temperaturi înalte, între 200 şi 300° [78]. Prin acest tratament, polimerul pierde solubilitatea sa şi final se transformă într-un material închis la culoare şi termostabil. El rezistă fără să se modifice cînd este trecut prin flacăra unui bec Bunsen. S-au cercetat spectrul IR şi compoziţia elementară a poliacrilonitrilului, supus la tratament termic în vacuum, în atmosferă de azot şi aer. Studiile întreprinse au dus la concluzia că în timpul acestui tratament au loc procese de ciclizare şi de dehidrogenare, precum şi reticulări intramoleculare [79]:



Topciev şi colab. [80] au arătat că PAN cu M = 10 000...100 000, supus la un tratament de iradiere cu raze gama la o doză de $1{,}1.10^{22}$ eV, dă un semnal RES caracteristic electronilor neîmperecheaţi delocalizaţi. Semnalul corespunde unui conţinut de 10^{18}—10^{19} particule paramagnetice per gram, deci greutatea moleculară a PAN nu se modifică prin iradiere. PAN iradiat cu raze gama are proprietăţi de semiconductor.

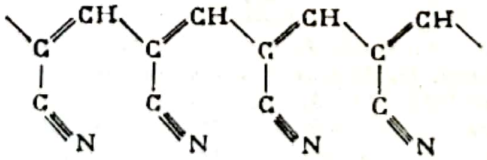
Berlin [81], cercetînd polimerii cu legături duble conjugate, a arătat că o caracteristică a lor este gradul mare de delocalizare a electronilor π în lanţul macromolecular. Această delocalizare duce la o descreştere a energiei interne a sistemului şi la o descreştere a energiei de excitare a electronilor π în stadiu de triplet. Descreşterea energiei de excitare şi a potenţialului de ionizare de-a lungul lanţului conduce la proprietăţi de semiconductibilitate, la proprietăţi specifice magnetice, electrice, optice şi chimice ale acestor substanţe.

S-au preparat polimeri ciclici şi din polimetacrilonitril (PMA) [82] prin polimerizare în $Li.NH_3$ la temperaturi scăzute (—75°). PMA ciclizat este colorat galben-oranj; structura sa a fost discutată pe baza spectrelor IR, fiind în acord cu cea propusă anterior de Grassie [83]:



Un produs de conversie a PAN, cunoscut sub numele de „Black Orlon", poate fi obţinut din fribra Orlon încălzită la 250—275° timp de 4—6 ore. Pentru conversie este necesară prezenţa aerului. Reacţia este extrem de exotermică, iar produsul negru format are o rezistenţă excepţională la foc. Ţinut în flacără mai mult timp, nu arde. Fibra PAN serveşte de asemenea ca material de plecare pentru sinteza fibrei Carbon 100%. În cazul acesta, modificările de structură prin piroliză sînt mult mai profunde.

S-a obţinut şi policianoacetilenul (polipropionitril) [84] cu următoarea structură:



La piroliză, grupările C≡N dispar, după cum rezultă din analiza spectrelor IR. Acest fapt sugerează o condensare internă, conducînd la

aceleaşi elemente structurale de cicluri piridinice policondensate ca şi în cazul poliacrilonitrilului pirolizat.

Cu studiul polimerilor semiconductori s-au ocupat şi alţi cercetători, dintre care cercetătorii sovietici au adus contribuţii interesante [85], [86].

BIBLIOGRAFIE

1. R. C. Elderfield, „Heterocyclic Compounds, vol. 6, Wiley, New York, 1957, p. 455.
2. G. de Gaudemaris, B. Sillion, J. Prévé, *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 179; *J. Polymer Sci.*, **B 2**, 203 (1964).
3. O. Hinsberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **17**, 318 (1884).
4. J. K. Stille, J. R. Williamson, *J. Polymer Sci.*, **B 2**, 211 (1964).
5. J. K. Stille, J. R. Williamson, *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 3867 (1964).
6. J. K. Stille, J. R. Williamson, F. E. Arnold, *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 1013 (1965).
7. J. K. Stille, J. R. Williamson, F. E. Arnold, *J. Polymer Sci.*,**A 4**, 551 (1966).
8. J. K. Stille, E. L. Mainen, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 39 665 (1966).
9. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Polymer Sci.*, **A 1—5**, 1453 (1967).
10. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Polymer Sci.*, **A 1—6**, 3170 (1968).
11. H. Jadamus, F. de Schryver, W. Winter, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 1—4**, 2831 (1966).
12. F. de Schryver, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 1—5**, 545 (1967).
13. M. Okada, S. C. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 1—6**, 1259 (1968).
14. S. G. Walter, R. Hubsch, H. Pollack, *Monats. Chem.*, **33**, 186 (1933).
15. F. Kerhman, C. Bener, *Helv. Chim. Acta*, **8**, 16 (1925).
16. R. Wolf, M. Okada, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 1—6**, 1503 (1968).
17. J. K. Stille, M. E. Freeburger, *J. Polymer Sci.*, **A 1—6**, 161 (1968).
18. N. Yoda, M. Kurihara, K. Ikeda, *J. Polymer Sci.*, **B—4**, 551 (1966).
19. N. Yoda, M. Kurihara, R. Nakanishi, *J. Polymer Sci.*, **A 1—5**, 2359 (1967).
20. M. Kurihara, N. Yoda, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1**, 1069 (1967).
21. Y. Hagiwara, K. Ikeda, M. Kurihara, N. Yoda, *Makromol. Chem.*, **126**, 48 (1969).
22. G. de Gaudemaris, B. Sillion, J. Prévé, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 171.
23. B. Sillion, G. de Gaudemaris, Symposium Intern. IUPAC, Bruxelles **19**, Pp 4/99.
24. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, *Makromol. Chem.*, **125**, 264 (1969).
25. N. Yoda, R. Nakanishi, *J. Polymer Sci.*, **B—4**, 11 (1966).
26. F. Dawans, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, **3**, 3549 (1965).
27. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, **4**, 59 (1966).
28. V. L. Bell, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 941 (1964).
29. R. L. Van Deusen, *J. Polymer Sci.*, **B—4**, 211 (1966).
30. W. H. Gloor, *Polymer Preprints*, **7**, 819 (1966).
31. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, *J. Polymer Sci.*, **A 1—6**, 1777 (1968).
32. W. E. Gibbs, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A2**, 1291 (1968).
33. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. L. Berr, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1373 (1965).
34. W. R. Dunnavant, *J. Polymer Sci.*, **B—6**, 49 (1968).
35. G. F. D'Alelio, H. E. Kieffer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A2**, 1275 (1968).
36. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, *Makromol. Chem.*, **108**, 18 (1968).
37. A. Tessler, *J. Polymer Sci.*, **A1—4**, 2521 (1968).
38. M. Kurihara, N. Yoda, *J. Polymer Sci.*, **B-6**, 875 (1968).
39. L. Pauling, I. H. Sturdirant, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, *USA*, **23**, 615 (1937).
40. E. J. Modest, *Heterocyclic Compounds*, R. C. Elderfield, vol. VII, Wiley, New York, 1961, p. 669.
41. G. F. Ehlers, J. D. Ray, *J. Polymer Sci.*, **A 1—2**, 4989 (1964).
42. J. R. Cambell, R. E. Hattox, *J. Org. Chem.*, **26**, 2786 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

43. B. E. Smolin, L. Rapport, „S. Triazines and Derivatives", Interscience Publishers, New York, 1959.
44. A. Pinner, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **25**, 1624 (1892); **28**, 482 (1892).
45. J. J. Ritter, R. D. Anderson, *J. Org. Chem.*, **24**, 208 (1959).
46. F. C. Schaefer, G. A. Peter, *J. Org. Chem.*, **26**, 2778, 2784 (1961).
47. H. K. Reismschuessel, A. N. Lovelace, E. M. Gagerman, *J. Polymer Sci.*, **40**, 279 (1959).
48. G. Ehlers, G. A. Laughran, E. M. Hagerman, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 110 (1964).
49. L. G. Picklesimer, T. F. Saunders, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2673 (1956).
50. G. Manecke, D. Rewicki, *Makromol. Chem.*, **81**, 129 (1965).
51. E. Oikawa, M. Miyake, T. Sudo, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 775 (1966).
52. R. Audebert, J. Néel, *J. Polymer Sci.*, **C-16**, 3245 (1968).
53. D. R. Anderson, J. M. Holovka, *J. Polymer Sci.*, **A 1—4**, 1689 (1966).
54. H. G. Elias, *Makromol. Chem.*, **123**, 203 (1969).
55. E. Greth, H. G. Elias, *Makromol. Chem.*, **125**, 24 (1969).
56. E. Greth, *Makromol. Chem.*, **125**, 33 (1969).
57. L. Crivetz, El. Măntăluţă, I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 129 (1970).
58. A. Pinner, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **26**, 2128 (1893), **27**, 984 (1894).
59. W. Oberhummer, *Monatsh.*, **63**, 285 (1933).
60. C. H. Lin, J. Horwitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 427 (1854).
61. M. Marcus, A. J. Remanick, *J. Org. Chem.*, **28**, 2372 (1963).
62. D. D. Libmann, R. Slack, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2253.
63. L. Crivetz, El. Măntăluţă, G. Neamţu, I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1127 (1966).
64. R. H. Wiley, C. H. Jarboe, F. N. Hayes, *J. Org. Chem.*, **22**, 285 (1957).
65. P. Grammaticakis, *Compt. rend.*, **241**, 1049 (1955).
66. R. H. Carboni, R. V. Lindsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4342 (1959); ibidem, **80**, 5795 (1958).
67. M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, C. D. Neniţescu, *Chem. Ber.*, **99**, 2248 (1962).
68. J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter, *Chem. Ber.*, **98**, 1435 (1965).
69. L. Stoicescu-Crivetz, El. Măntăluţă, G. Neamţu, I. Zugrăvescu, *J. Polymer Sci.*, **C 22**, 761 (1969).
70. M. Strul, I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 867 (1967).
71. J. D. Hertzler, *Diss. Abstr.*, **29**, 2013 (1968).
72. C. S. Marvel, C. L. Levesque, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 280 (1938). ibidem, **61**, 3234 (1939).
73. C. S. Marvel, D. J. Casey, *J. Org. Chem.*, **24**, 957 (1959).
74. W. de Winter, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 5123 (1963); **A1**, 3261 (1963).
75. G. B. Butler, R. J. Angelo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3128 (1957).
76. L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **931** (1954).
77. M. M. Labes, *Pure Appl. Chem.*, **12**, 275 (1966).
78. R. C. Houtz, *Text Res. J.*, **20**, 786 (1950).
79. La Combe, *J. Polymer Sci.*, **24**, 152 (1957).
80. A. V. Topciev, M. A. Gheiderich, B. E. Davidov, V. A. Karghin, S. A. Krezler, I. M. Kustanovici, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **128**, 312 (1959).
81. A. A. Berlin, *J. Polymer Sci.*, **55**, 621 (1961).
82. C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, *J. Polymer Sci.*, **34**, 109 (1959).
83. N. Grassie, Mc. Neill, *J. Polymer Sci.*, **39**, 211 (1959).
84. A. Aisono, H. Noguchi, S. Noda, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 985 (1966).
85. V. V. Korşak, S. L. Sossin, A. M. Sadkov, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 1315 (1964).
86. V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Karghin, *J. Polymer Sci.*, **C. 4**, 1009 (1964).

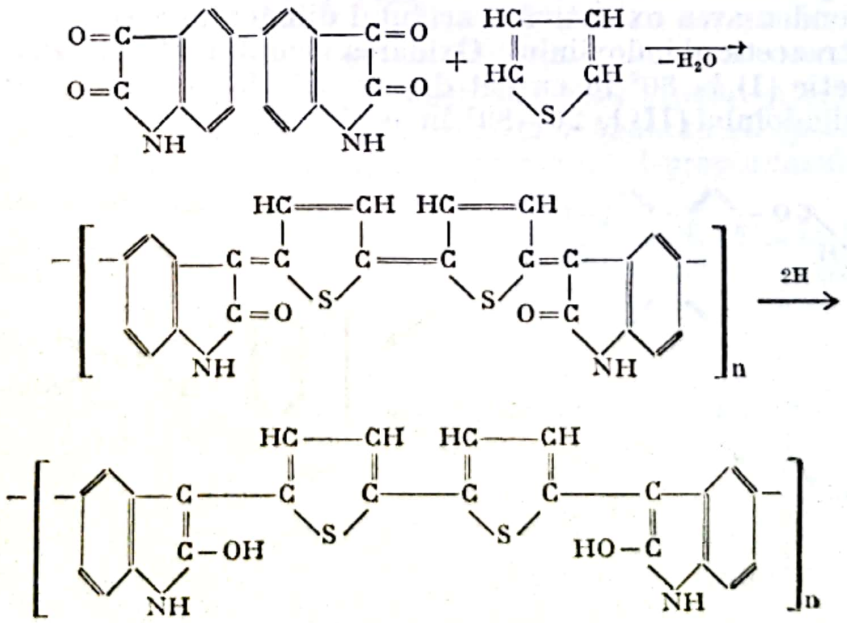
Scanned with OKEN Scanner

ALŢI POLIMERI HETEROCICLICI

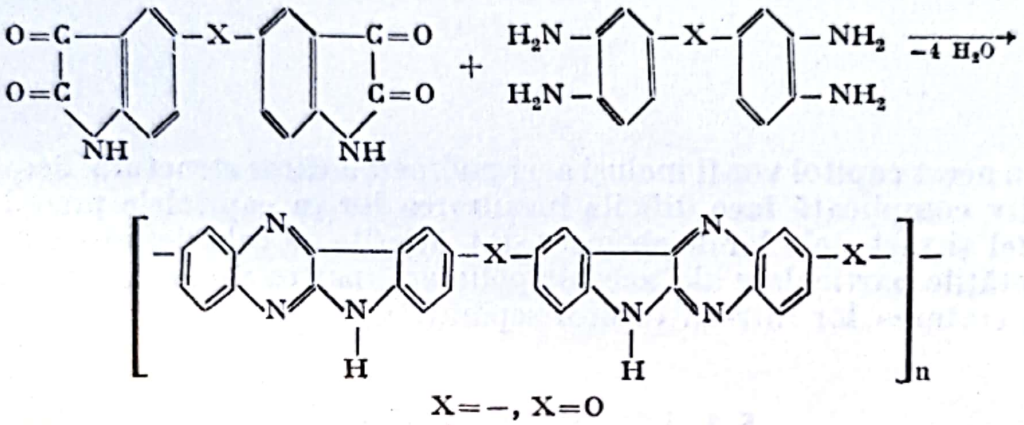
În acest capitol vor fi incluşi acei polimeri a căror structură deosebită şi relativ complicată face dificilă încadrarea lor în capitolele precedente. De altfel şi metodele lor de obţinere sînt diferite de cele descrise anterior. Proprietăţile particulare ale acestor polimeri apar ca un argument în plus pentru tratarea lor într-un capitol separat.

5.1. POLIMERI DE CADĂ

Majoritatea polimerilor cu sistem conjugat sînt insolubili, ceea ce limitează atît posibilităţile de cercetare, cît şi pe cele de aplicare a lor. Coloranţii de cadă se caracterizează prin insolubilitatea lor sub formă oxidată şi solubilitate în alcalii, sub forma „leuco". Bazat pe aceste considerente, Schopov [1], [2] a sintetizat polimeri analogi coloranţilor de cadă, folosind următoarele reacţii:

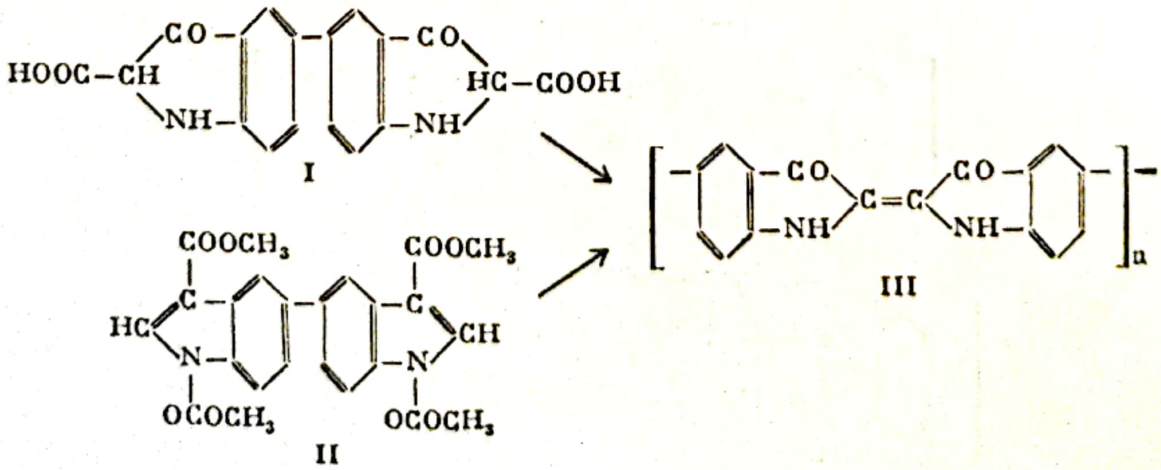


Diizatilul se condensează cu tiofenul în soluţie de acid sulfuric, formînd poli-5,5′-diizatil (tiofen) indofenin, de culoare albastră, solubil în DMF, DMAc, DMSO. Acest polimer, cu electroni delocalizaţi, are proprietăţi fotoelectrice şi semiconductoare. Printr-o reacţie de policiclizare a 5,5′-diizatilului cu 3,3′-diaminobenzidina şi a 5,5′-diizatileterului cu 3,3′, 4,4′-tetraminodifenileterul în PPA, se obţin polimeri conţinînd unităţi 6H-indolochinoxalinice, conform schemei



Structura polimerilor a fost stabilită pe baza spectrelor IR şi electronice, care au fost identice cu cele ale modelelor corespunzătoare, sintetizate în acest scop. Spectrele electronice arată o conjugare neîntreruptă de-a lungul lanţului macromolecular. Poliindolochinoxalinele au o bună stabilitate termică în aer şi în azot, cel mai termostabil fiind polimerul cu legături directe între cicluri.

Alţi polimeri indigo au fost obţinuţi de Liogon'kii şi colab. [3], prin policondensarea oxidativă a acidului diindoxildicarboxilic sau a unui derivat tetraacetic al indoxilului. Oxidarea acidului 3,3′-dicarboxibenzidin-N,N′-diacetic (I) la 80° în curent de aer sau hidroliza derivatului tetraacetic al diindolului (II) la 20—80° în aer formează poliindigo :



Polimerul III redus în soluţie alcalină devine solubil, iar prin oxidare se reprecipită. Schimbările sînt reversibile.

Analizele elementare şi spectrele IR şi UV pledează pentru structura propusă. Polimerul are o viscozitate inerentă de 0,18 este stabil în aer pînă la 350° şi are proprietăţi de semiconductor.

5.2. POLIMERI OBŢINUŢI PRIN REACŢII DE CICLOADIŢIE 1,3-DIPOLARĂ

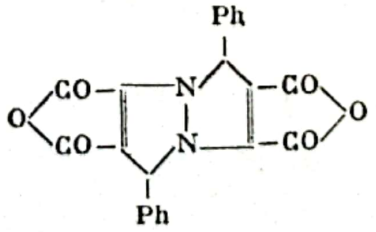
Reacţiile de adiţie 1,3-dipolară au fost studiate în ultimii ani de Huisgen [4] — [7] şi de alţi autori [8]. Aceste reacţii au putut fi folosite ca un mijloc de propagare a polimerizării, conducînd la sinteze de noi poliheterocicli. Reacţiile sînt avantajoase, deoarece monomerii difuncţionali se obţin relativ uşor, condiţiile de reacţie sînt blînde, iar unele adiţii sînt cantitative, obţinîndu-se un mare grad de conversie. Un interes deosebit l-a constituit şi faptul că prin procedeul de adiţie 1,3 se formează polimeri conţinînd heterocicli de cinci membri, recunoscute pentru stabilitatea lor termică. Cicloadiţia 1,3 se aseamănă în multe privinţe cu reacţia Diels-Alder, reacţie care furnizează polimeri cu greutăţi moleculare mari [9].

Pentru aceste reacţii de adiţie 1,3 dipolare s-au folosit mai multe tipuri de dipoli:

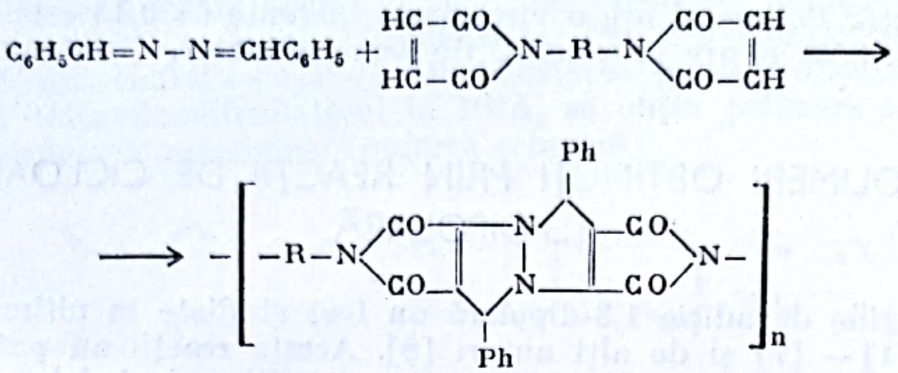
— bis-nitriloxizi [10], [11], [12],
— bis-nitrilimine [13], [14],
— bis-diazoalcane [15], [16],
— bis-sidnone [17], [18], [19],
— bis-azine [9], [16].

S-au făcut poliadiţii şi cu compuşi conţinînd dipolul şi dipolarofilul în aceeaşi moleculă. Astfel au fost cercetaţi monomerii *p*-cianbenzonitriloxidul [20], 4-azidobutina, 3-azidopropina, 2-propinilazidoacetatul şi *p*-azidofenilacetilena [21].

Primii polimeri formaţi prin reacţii de cicloadiţie dipolară au fost preparaţi de Stille [9], aplicînd reacţia de adiţie 1,3 a benzalazinei la anhidrida maleică [22], care conduce la



Benzalazina se comportă ca o dienă dublă şi prin adiţie 1,3 la bismaleinimidă formează polimeri cu bune randamente:



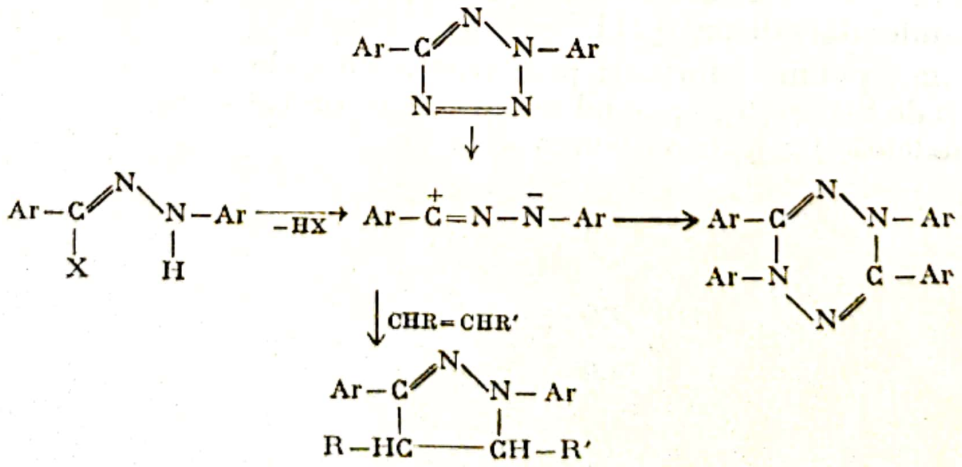
$R = (CH_2)_6$; *p*- şi *m*-C_6H_4

Pentru verificarea adiţiei 1,3 în formarea polimerului, s-a făcut hidroliza a unor compuşi de acelaşi tip cu polimerii, obţinîndu-se în toate cazurile acidul 4,8-difenil-1,5-diazabiciclooctan-2,3,6,7-tetracarboxilic, ceea ce atestă cicloadiţia.

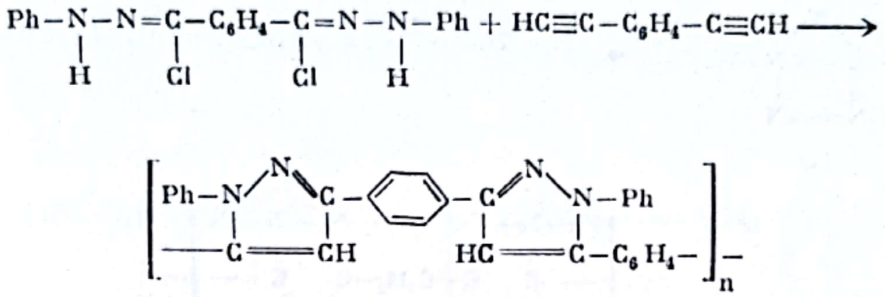
S-a utilizat pentru reacţii de cicloadiţie şi dipolul bis-nitrilimina [14], [17].

1,3-Diarilnitriliminele au fost cercetate ca sisteme 1,3 dipolare cu viaţă scurtă. Aceşti intermediari nestabili pot fi generaţi prin descompunerea termică sau fotolitică a 2,5-diariltetrazolilor sau prin eliminare de acid halogenat din α-halogenfenilhidrazone [23]. În absenţa partenerilor de reacţie doriţi are loc o dimerizare cu formarea de dihidrotetrazine [24]. Diarilnitriliminele se adiţionează la legături multiple (duble, triple), reactive, dînd aducţi heterociclici de cinci atomi.

Dihidrazidele acizilor tereftalic şi izoftalic, tratate cu pentaclorură de fosfor, se dehidroclorurează în prezenţa unui acceptor acid pentru a pune în libertate dinitrilimina, care reacţionează imediat cu dipolarofilul.

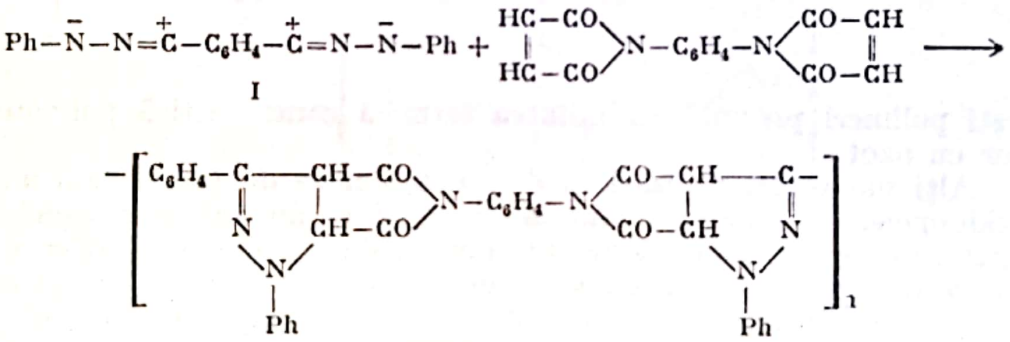


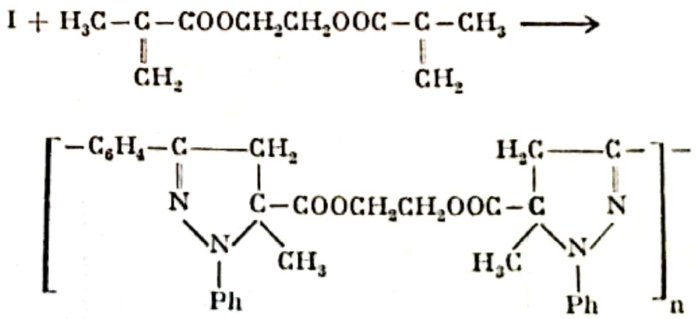
Bis-nitrilimina reacţionează după aceeaşi schemă cu monomeri dipolarofili, ca dietinilbenzenul, în prezenţa trietilaminei pentru a forma polipirazoli :



Polipirazolii formaţi sînt termic stabili, de scompunerea lor începînd peste temperatura de 300°.

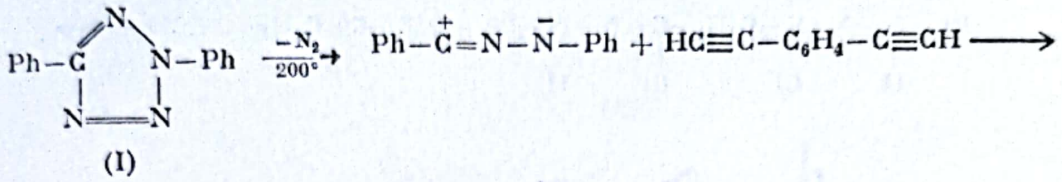
Şi alţi cercetători [25] au studiat reacţiile de cicloadiţie a N,N'-difenilnitriliminei cu alte diolefine, obţinînd modele cu ciclul pirazolic. S-au utilizat şi dipolarofilii *p*- şi *m*-fenilendimaleinimida şi etilendimetacrilatul, obţinîndu-se polifenilenpirazoline :



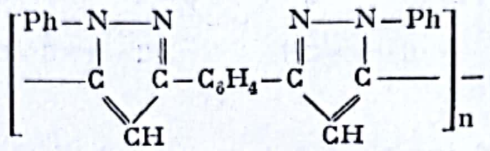


Polipirazolinele au greutăţi moleculare mici, se topesc cu descompunere între 300 şi 350° şi prezintă fluorescenţă. Recent, Stille şi Gatter [13] prepară o bis-nitrilimină utilizînd ca precursor un bis-tetrazol. Dacă

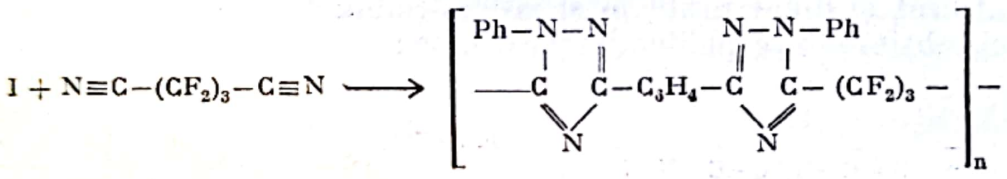
se tratează 2,5-difeniltetrazolul (I) cu *m*- sau *p*-dietinilbenzen în tetralină mai multe ore la 200°, se formează un polipirazol conform schemei



(I)

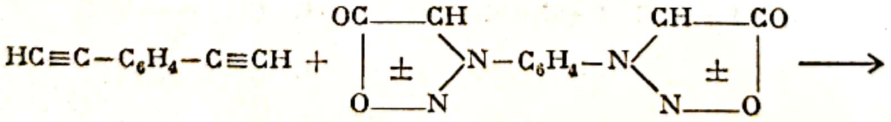


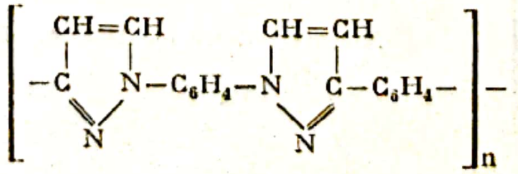
I reacţionează şi cu dinitrilii, formînd poli-1,2,4-triazoli :



Aceşti polimeri prezintă stabilitatea termică caracteristică poliheterociclilor cu azot.

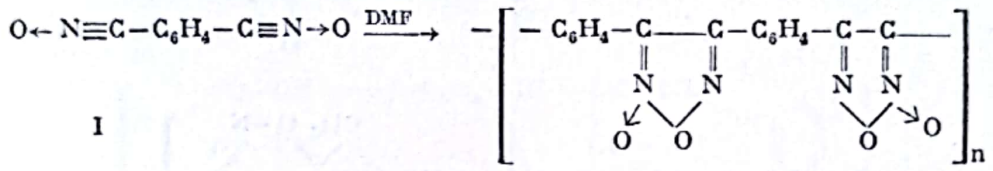
Alţi monomeri utilizaţi ca dipoli în sinteze de polipirazoli au fost şi sidnonele. Se cunoaşte reacţia sidnonei cu derivaţi acetilenici [26], reacţie în care se formează un intermediar de tip Diels-Alder, care prin pierdere de bioxid de carbon trece în pirazol. Extinderea acestei reacţii la bis-sidnone, reactanţi dipolari dubli, cu diacetilene conduce la polipirazoli [17] :



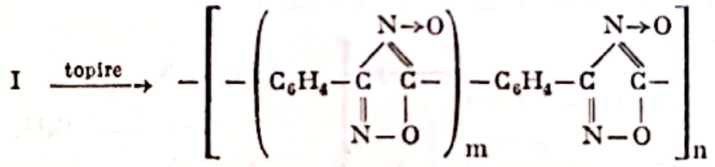


Viteza reacţiei depinde de solvent şi de temperatură şi a putut fi urmărită prin determinarea degajării bioxidului de carbon. Polimerii obţinuţi rezistă la încălzire în aer pînă la 400°.

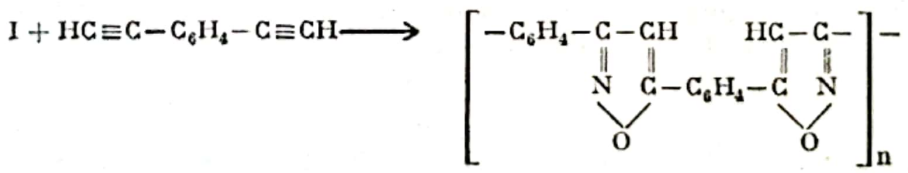
Un alt dipol utilizat în reacţiile de adiţie 1,3 este şi dinitriloxidul [10], [11]. Tereftalnitriloxidul (I) reacţionează cu diferiţi comonomeri, ca dietinilbenzen, dinitrili, chinone şi alene, formînd polimeri. Dă reacţii de cicloadiţie cu el însuşi prin simplă solvire în DMF la temperatura camerei. Prin homopolimerizare se obţine un polimer care conţine unităţi furoxan şi *p*-fenilen. Polimerul este slab gălbui şi are o viscozitate redusă.

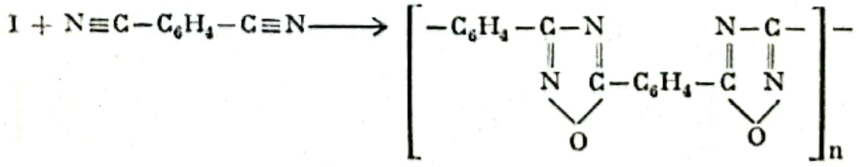


(I) încălzit 24 de ore la 100° în tub închis formează un polimer brun, cu structura

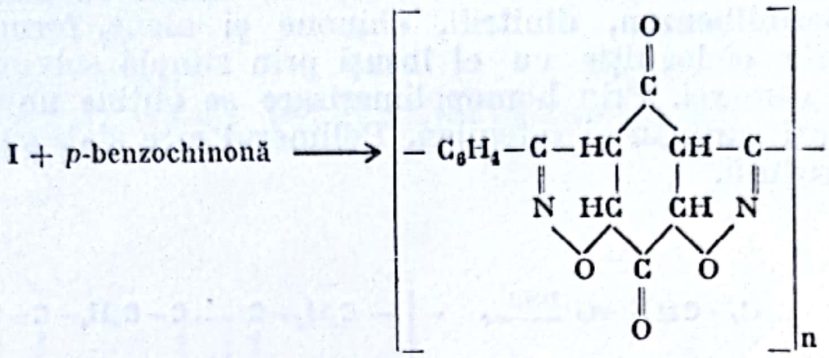


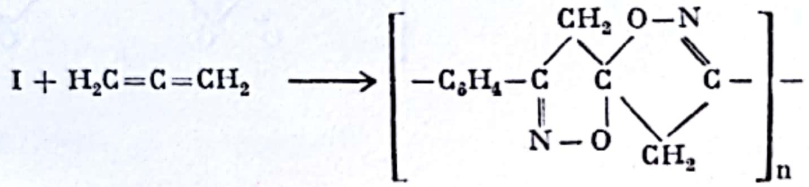
Copolimerizarea cu *p*-dietinilbenzen conduce la poliizoxazoli în care unităţile *p*-fenilen alternează cu unităţi izoxazol. Punctul de topire al acestui produs este peste 500° :



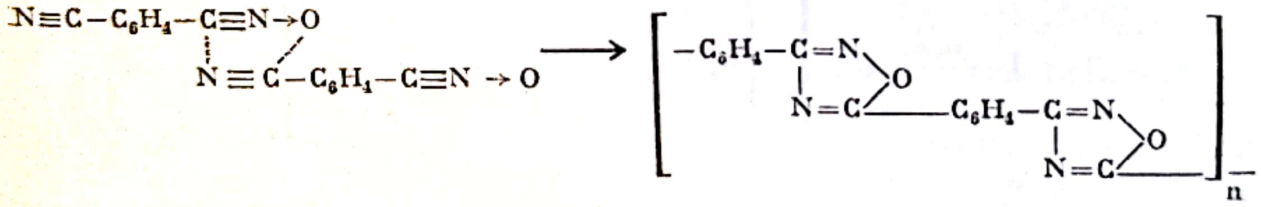


De asemenea s-au utilizat pentru această reacţie benzochinona şi alene :



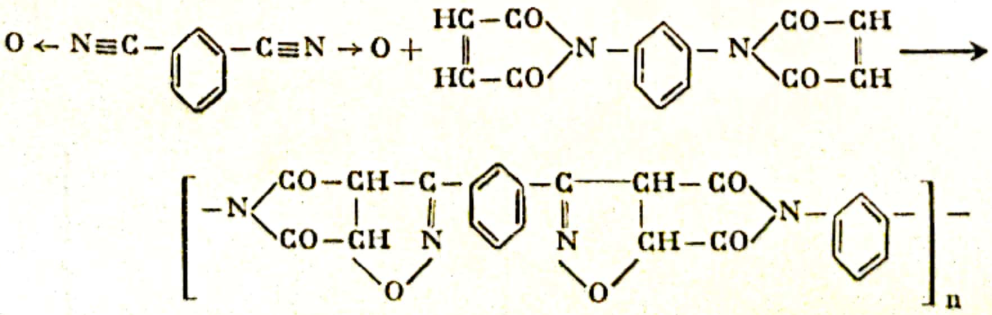


Iwakura şi colab. [27] obţin, prin polimerizarea în stare solidă a *p*-cianobenzonitriloxidului, un polimer de structură poli-*p*-fenilen-1,2,4-oxadiazolică :



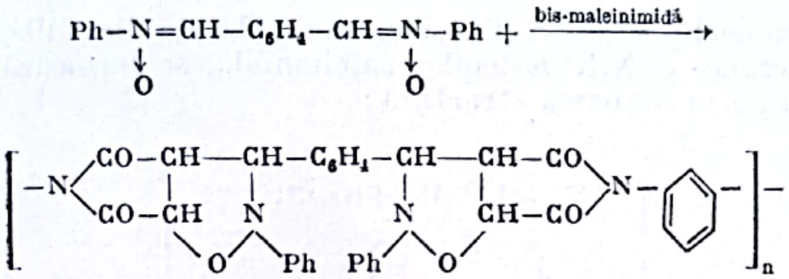
Polimerul este insolubil în toţi solvenţii comuni şi are o viscozitate inerentă de 0,75 în acid sulfuric, fiind format din cicluri alternante de 1,2,4-oxadiazol şi 1,4-benzen. Această reacţie poate fi privită ca un exemplu de polimerizare prin cicloadiţie spontană în stare solidă.

Diizoftalnitriloxidul [28] a fost policondensat cu diferite diene, ca dialil, etilendimetacrilat, metafenilen-bis-maleinimida. Policondensarea are loc în soluţii la temperatura camerei [11] :



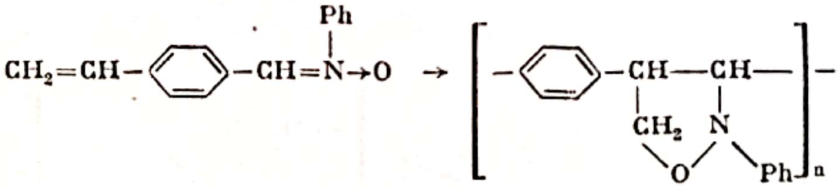
Polimerii de această structură nu se topesc pînă la 400°.

Aceiaşi autori [18] au policondensat diolefinele cu un alt dipol, şi anume cu α, α'-(*p*-fenilen)-bis-(N-fenilnitrona), care a fost obţinută prin reacţia tereftalaldehidei cu fenilhidroxilamina [29]. Cu *m*-fenilen-bis-maleinimida, în tub închis, ea formează la 95°, timp de 30 ore, polimerul

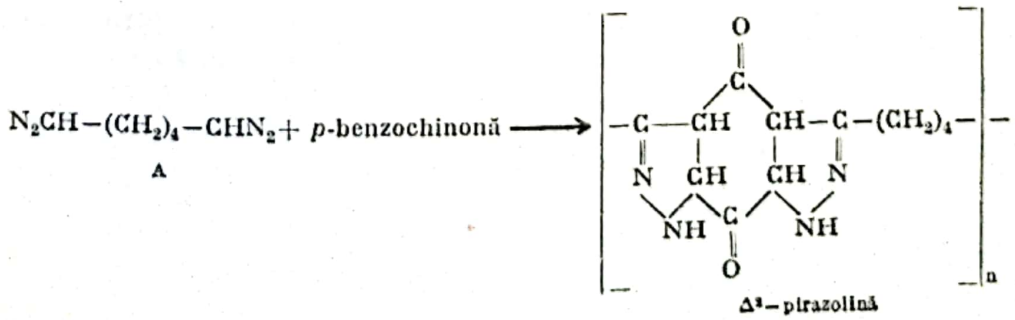


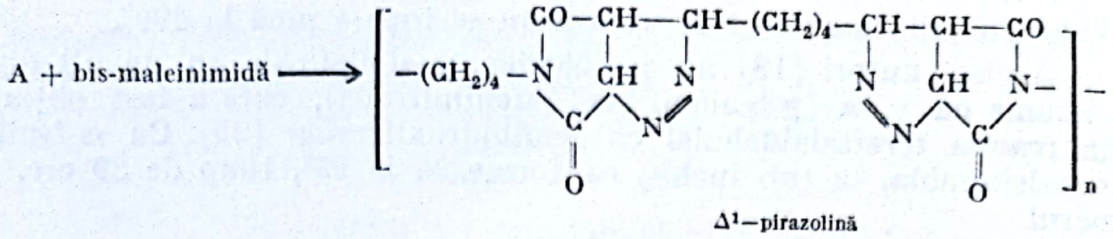
Manecke şi colab. [19] utilizează şi alte bis-nitrone ca dipoli în reacţii de ciclocondensare cu bis-maleinimide; astfel din *m*-fenilen-bis-(N-fenilnitrona) şi glioxalil-bis-(N-fenilnitrona) se obţin polimeri de acelaşi tip structural.

A fost sintetizată şi (*p*-stiril)N-fenilnitrona, care conţine două grupe reactive şi care prin policicloadiţie intramoleculară conduce la polimeri de forma

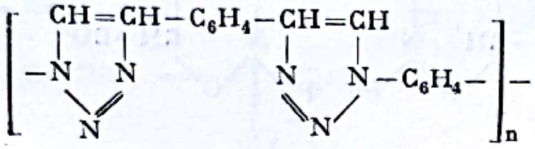


Smets şi Gilliams [16] obţin polimeri prin reacţii de adiţie 1,3-dipolară din bis-diazo compuşi cu diferiţi dipolarofili. Astfel bis-diazohexanul (A) cu bis-maleinimida formează Δ^1-pirazoline, iar cu *p*-benzochinona şi cu dietinilbenzenul formează Δ^2-pirazoline şi Δ^2-pirazoli. Structurile noilor polimeri au fost confirmate prin analiza spectrelor IR:



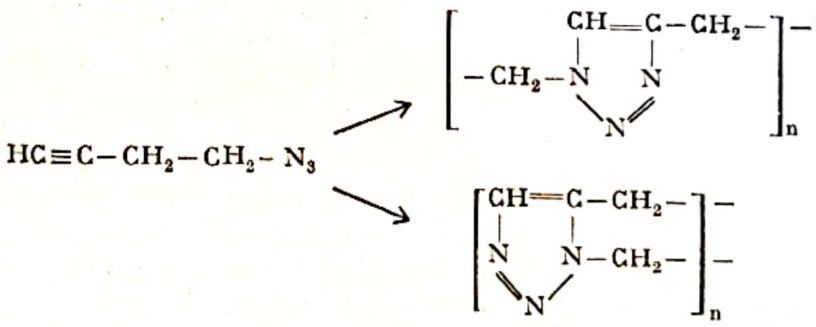


Prin policicloadiția 1,4-diazobenzenului la 1,4-dietinilbenzen sau la N,N'-hexametilen- și N,N'-*m*-fenilenmaleinimida, se formează polifenilen-1,2,3-triazoli de următoarea structură:



Sistemele poliheteroaromatice sînt stabile și au punctele de topire mai înalte decît polipirazolinele și aziridinele. Ultimii polimeri au un grad mic de polimerizare (n = 5,7), iar temperatura de topire este cuprinsă între 200 și 250°.

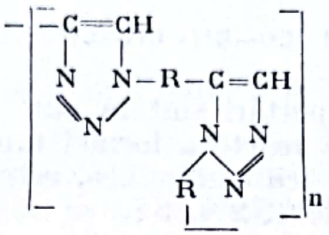
Un alt exemplu de sinteză de poli-1,2,3-triazoli este dat de homopolimerizarea prin cicloadiție 1,3-dipolară a 4-azido-1-butinului:



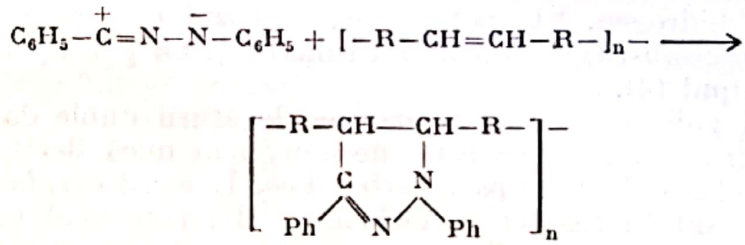
Polimerizarea a fost efectuată fie prin refluxare în benzen, fie prin polimerizare în bloc la 70° și cercetată prin tehnica dilatometrică și RMN. Prin ambele metode se obțin polimeri care au aceleași spectre IR, însă diferă prin solubilitate. Viscozitățile sînt mici (0,08), polimerii nu se descompun pînă la 320° [21].

Se cunosc și alți monomeri capabili de ciclopolimerizare 1,3-dipolară pentru a forma polimeri cu cicluri 1,2,3-triazolice. Acești monomeri conțin în aceeași moleculă grupele azido și acetilenică, exemplu 3-azido-1-propina, 2-propinilazidoacetatul și *p*-azidofenilacetilena. Polimerii obținuți

conţin o succesiune de cicluri triazolice, unite 1,4 şi 1,5 prin unităţi alifatice sau aromatice :



Un alt procedeu de obţinere a polimerilor heterociclici prin cicloadiţie 1,3 dipolară foloseşte o catenă macromoleculară preexistentă cu legături duble reactive la care pot fi adiţionaţi dipoli. Pentru obţinere de polimeri pirazolinici, Zugrăvescu şi Caraculacu [30] au folosit ca dipol 1,3-difenil-nitrilimina, preparată prin metoda cunoscută din derivatul clorurat al benzoilfenilhidrazinei. Dipolul, format *in situ*, se adiţionează la legătura olefinică a unor polimeri liniari nesaturaţi, formînd cicluri cu structură pirazolinică de-a lungul lanţului macromolecular, conform reacţiei



Drept componentă dipolarofilă s-au folosit polimeri cu legături etilenice activate de prezenţa diferitelor grupări polare ca poliesteri nesaturaţi :

— poliizopren *cis* şi *trans* ;
— polibutadien ;
— polibutadienstiren ;
— polihidrazide.

Capacitatea dipolarofilă a acestor polimeri este condiţionată de efectele de polarizare ale grupărilor vecine şi de cele sterice ale substituenţilor. În general, este de aşteptat o creştere a gradului de adiţie cu polarizarea legăturii etilenice. În cazul unui efect polar mai slab predomină efectele sterice. Într-adevăr, legătura etilenică în poliesteri este puternic polarizată de prezenţa grupării esterice ; în acest caz, reacţia de adiţie are loc cantitativ, fapt pus în evidenţă de analiza elementară şi spectrală.

În clasa polihidrazidelor nesaturate, în mod surprinzător, reacţia de adiţie nu are loc, deşi legătura etilenică se găseşte în vecinătatea a două grupări carbonil-hidrazinice:

$$[-NH-NH-CO-CH=CH-CO-NH-NH-]_n-$$

Cauzele acestei comportări sînt în curs de elucidare. Dacă faptul se datoreşte participării la reacţii a formei tautomere enolice care anihilează efectul polar al grupării carbonilice, este de aşteptat ca fenomenul să se repete şi în cazurile 1, 2 şi 3:

(1) $NH_2-NH-CO-CH=CH-CO-NH-NH_2$ dihidrazida fumarică

(2) $NH_2-CO-CH=CH-CO-NH_2$ diamida fumarică

(3) $C_2H_5NH-CO-CH=CH-CO-NHC_2H_5$ N,N′-dietilamida fumarică

(4) $(C_2H_5)(C_6H_5)N-CO-CH=CH-CO-N(C_2H_5)(C_6H_5)$ N,N′-dietil-N,N′-difenilamida fumarică

Structura (4), spre deosebire de (1), (2), (3), se comportă diferit. Într-adevăr, N,N′-dietil-N,N′-difenilamida acidului fumaric reacţionează cu difenilnitrilimina. S-a studiat rolul pe care îl are posibilitatea formării legăturilor de hidrogen. Ele pot apărea în cazul dihidrazidei, diamidei şi diamidei monosubstituite a acidului fumaric şi nu pot apărea în cazul amidelor de tipul (4).

În cazul poliizoprenului, polarizarea legăturii duble datorită efectului $+I$ al grupării metilice este, desigur, mai mică decît polarizarea produsă de efectul $-I$ al grupării carbonilice. În acest caz, factorul steric va fi predominant în reacţia de cicloadiţie. La cauciucul natural, care are un conţinut ridicat de poliizopren cu configuraţie *cis*, reacţia de cicloadiţie nu are loc, spre deosebire de poliizoprenul *trans*, unde găsim un procent de 10% dipol adiţionat. Această comportare este în concordanţă cu observaţiile lui Huisgen asupra adiţiei dipolilor voluminoşi la olefine cu izomerie *cis* şi *trans*. Cînd la legătura etilenică există substituenţi voluminoşi, structurile *cis* sînt deviate de la coplanaritate, datorită respingerilor sterice. În acest caz este necesară o energie mai mare pentru realizarea reacţiei. La adiţia dipolilor la compuşii cu structură *trans*, coplanaritatea sistemului etilenic este menţinută şi astfel aici procentul de dipol adiţionat este de 10%.

La polibutadien, unde alături de secvenţele de polimerizare 1,4 sînt şi secvenţe 1,2, care introduc în polimeri legături duble monosubstituite cu polaritate crescută, procentul de adiţie este de 27%. În cazul polibutadienstirenului se petrece acelaşi lucru: în acest caz, trebuie ţinut cont şi de efectul polarizant al grupării fenil, deoarece procentul de dipol adiţionat este de 56%.

În urma reacţiei de heterociclizare se constată că proprietăţile acestor tipuri de polimeri diferă puţin de acelea ale analogilor lor fără cicluri.

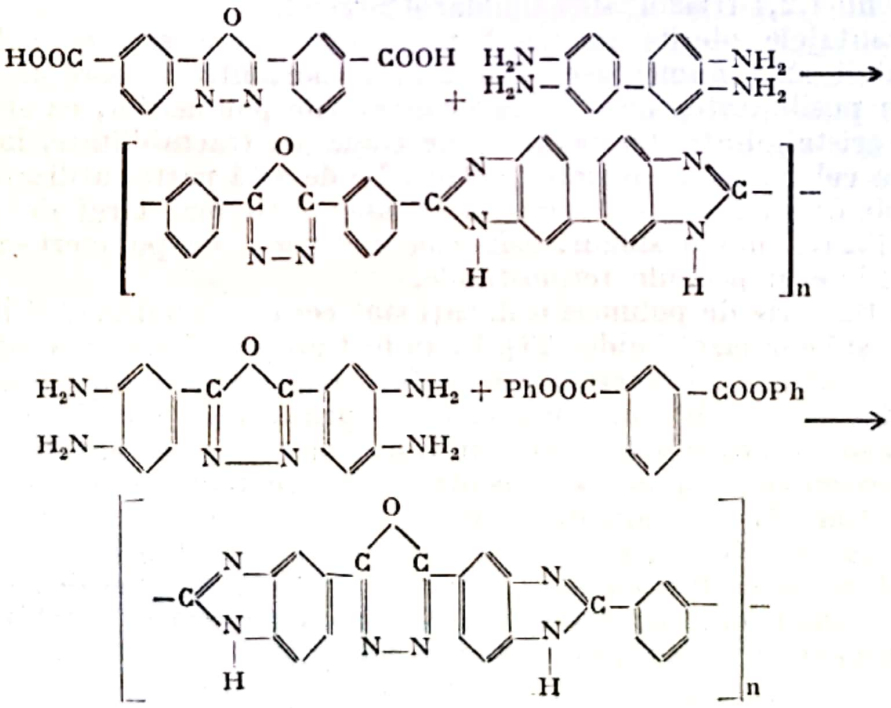
În urma poliheterociclizării, numai polietilenfumaratul îşi modifică substanţial punctul de topire de la 45 la 130°.

Polimerii pirazolinici astfel obţinuţi sînt nestabili din punct de vedere termic.

5.3. COPOLIMERI ORDONAŢI HETEROCICLICI

Prepararea de polimeri liniari heterociclici termic stabili prin metoda copolimerilor ordonaţi permite obţinerea de polimeri cu greutăţi moleculare mari şi cu un înalt grad de flexibilitate. Această metodă constă în prepararea unui bloc în care sînt încorporate unităţi heterociclice di- sau tetrafuncţionale, care este apoi condensat cu un alt monomer di- sau tetrafuncţional în astfel de condiţii, încît să nu poată avea loc rearanjări de legături [31]. Printr-o judicioasă alegere a unităţilor heterociclice şi a ciclurilor aromatice se pot prepara polimeri cu proprietăţi anumite pentru utilizări speciale.

S-au preparat diacizi şi diamine cu unităţi heterociclice, ca oxadiazol, tiazol, care au fost policondensate cu amine sau esteri aromatici conform schemei



Fiecare polimer conţine doi heterocicli diferiţi, alternînd în secvenţe ordonate, separaţi prin radicali *m*- şi *p*-fenilen.

S-au preparat polimeri cu greutăţi moleculare destul de mari pentru a fi traşi în fire şi care sînt în acelaşi timp cristalini şi greu fuzibili. Nu se

topesc şi nu se descompun sub 500°. Unii copolimeri din această grupă sînt solubili în solvenţi organici; cei mai mulţi nu se dizolvă decît în acid sulfuric.

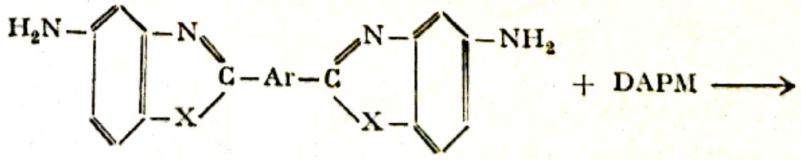
În cazul polimerilor mai greu solubili se pot forma prepolimeri în care numai unul din cicluri este preformat, al doilea heterociclu formîndu-se prin posttratare după ce polimerul a fost transformat în produs final. Metoda a fost aplicată şi pentru prepararea de polimeri heterociclici conţinînd unităţi benzoxazol şi benztiazol, cicluri care s-au dovedit a avea o înaltă stabilitate termică [32]. Toţi polimerii au fost caracterizaţi prin analize elementare şi spectre IR şi UV. Formarea heterociclurilor a fost urmărită prin apariţia benzilor de absorbţie caracteristice fiecărui ciclu. Polimerii formează filme şi fibre cu rezistenţă mare la încălzire, etirabile la cald. Polimerii insolubili se prelucrează sub formă de prepolimer, care este apoi convertit prin ciclodehidratare în polimer stabil. Ordinea stabilităţii termice pentru diferiţii heterocicli din lanţ a fost stabilită pe baza datelor obţinute prin ATG şi DTG în atmosferă inertă şi este următoarea: imidă > benzimidazol > tiazol > 1,3,4-oxadiazol > 4-fenil-1,2,4-triazol.

Mai important decît stabilitatea termică a unui polimer, aşa cum reiese din temperatura de topire şi de descompunere, este durata de stabilitate oxidativă la temperaturi moderat ridicate. Din acest punct de vedere se observă o altă ordine de stabilitate atunci cînd polimerii sînt încălziţi la 300° în aer o perioadă anumită de timp: 1,3,4-oxadiazol > midă > fenil-1,2,4-triazol > benzimidazol > tiazol.

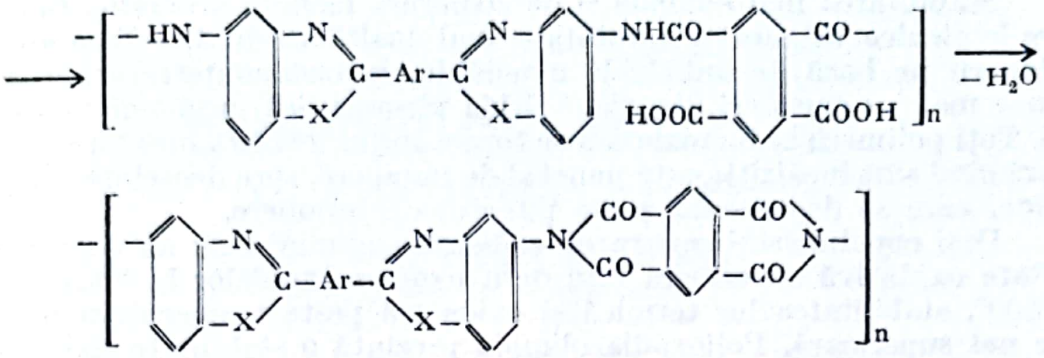
Avantajele oferite de acest procedeu pentru sinteza polimerilor termostabili sînt numeroase. Cea mai importantă valoare a metodei constă în posibilitatea de a varia proprietăţile polimerilor, ca stabilitate termică, cristalinitate, temperatură de tranziţie, tractabilitate, în funcţie de natura celor doi heterocicli din lanţ. Pe de altă parte, utilizarea a doi heterocicli diferiţi permite prepararea unei serii mai largi de compuşi decît utilizarea unuia singur, asigurînd obţinerea de polimeri sub formă de fire, filme şi pelicule termostabile.

O altă serie de polimeri ordonaţi sînt cei conţinînd cicluri benzoxazol-imide şi benztiazol-imide [33]. Ei au fost preparaţi din diamine aromatice conţinînd unităţi heterociclice preformate şi dianhidride. S-a utilizat tehnica policondensării în două faze, în prima fază obţinîndu-se acizii poliamici solubili care se pot turna în filme sau fibre şi care, spre deosebire de alţi precursori, nu necesită pentru ciclizare temperaturi peste 300°.

Preston [34] prepară diamine heteroaromatice care conţin legături flexibile, ca cea eterică, şi care dau prepolimeri solubili în toţi solvenţii folosiţi. Acestea au fost condensate cu dianhidrida piromelitică şi dianhidrida acidului benzofenontetracarboxilic în NMP, DMF, HMPA. Procedeul de preparare poate fi ilustrat prin ecuaţiile



X = O, S



Imidizarea acizilor poliamici a fost urmărită prin analiza spectrelor IR. După ciclizare, poliimidoxazolii nu mai sînt solubili decît în acid sulfuric şi în acid metansulfonic. Soluţia acizilor poliamici poate fi turnată pe metale şi încălzită pentru a forma imida, care aderă perfect la metale.

Polibenzoxazolimidele au greutăţi moleculare mai mari şi se prelucrează mai bine decît polibenztiazolimidele, care nu au putut fi obţinute cu greutăţi moleculare suficient de mari pentru a da intermediari prelucrabili.

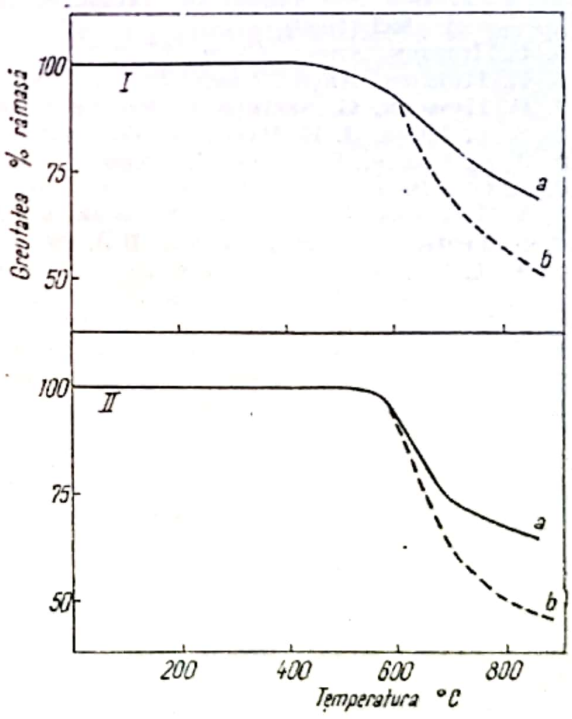


Fig. 18. — ATG la polimeri ordonaţi:

I — polibenzoxazol-imidă; *II* — polibenztiazol-imidă.
a — azot;
b — aer.

În privinţa stabilităţii termice, polibenzoxazolii sînt ceva mai stabili decît polibenztiazolii şi ambii mai stabili decît polibenzimidazolii (fig. 18).

Stabilitatea mai depinde şi de structura ciclului aromatic. Ciclurile *para*-fenilenice asigură o stabilitate mai înaltă decît 4,4'-difeniloxidul. Polimerii pe bază de anhidridă a acidului benzofenontetracarboxilic se topesc mai jos decît cei din dianhidrida piromelitică, însă sînt mai flexibili. Toţi polimerii se înmoaie sau se topesc în jur de 300°, însă nu se degradează cînd sînt încălziţi peste punctul de înmuiere, spre deosebire de poliamide, care se degradează peste punctul de înmuiere.

Deşi copolimerii benzoxazol- şi benztiazolimidici nu au o termostabilitate oxidativă superioară faţă de a oxadiazolimidelor la temperatura de 300°, stabilitatea lor termică şi oxidativă peste temperatura de 400° este net superioară. Polioxadiazolimida prezintă o stabilitate slabă chiar la o scurtă expunere peste 500—525°, pe cînd benztiazolii şi benzoxazolii rămîn neschimbaţi la aceste temperaturi.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Schopov, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 1023 (1966).
2. I. Schopov, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **7**, 1803 (1969).
3. B. I. Liogon'kii, A. N. Zelenetskii, A. A. Berlin, Bruxells, 1967, IUPAC, pp. 4/45; *J. Polymer Sci.*, **C 22**, 443 (1968).
4. R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. Fairland, G. Wallbilich, *J. Org. Chem.*, **24**, 892 (1959).
5. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **75**, 242, 609, 742 (1963).
6. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **80**, 329 (1968).
7. R. Huisgen, G. Szeimes, L. Mobius, *Chem. Ber.*, **99**, 475 (1966).
8. S. Y. Hong, J. E. Baldwin, *Tetrahedron*, **24**, 3781 (1968).
9. J. K. Stille, T. Anyos, *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 1487 (1964).
10. C. G. Overberger, S. Fujimoto, *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 735 (1965).
11. Y. Iwakura, M. Akiyama, S. Shiraishi, *Bull. Soc. Chim. Japan*, **38**, 335 (1965).
12. S. Fujimoto, *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 301 (1967).
13. J. K. Stille, L. D. Gatter, *J. Polymer Sci.*, **B 6**, 11 (1968).
14. J. K. Stille, F. W. Harris, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 333 (1966).
15. V. V. Korşak, E. S. Krongaus, A. M. Berlin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **152**, 1108 (1963).
16. Y. Gilliams, G. Smets, *Makromol. Chem.*, **117**, 1 (1968).
17. J. K. Stille, A. A. Bedford, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 329 (1966).
18. Y. Iwakura, M. Akiyama, S. Shiraishi, *Bull. Soc. Chim. Japan*, **38**, 513 (1965).
19. G. Manecke, J. Klawitter, *Makromol. Chem.*, **108**, 292 (1967).
20. Y. Iwakura, M. Akiyama, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 305 (1966).
21. M. G. Baldwin, L. E. Johnson, J. A. Lovinger, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 977 (1966).
22. T. Wagner Jaureg, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 3213 (1930).
23. H. Pechmann, L. Seeberger, *Ber. dtsch. Chem. Soc.*, **27**, 2121 (1894).
24. R. Huisgen, E. Aufderhaar, G. Wallbilich, *Chem. Ber.*, **98**, 1476 (1965).
25. Y. Iwakura, S. Shiraishi, M. Akiyama, *Makromol. Chem.*, **97**, 278 (1966).
26. F. H. Stewart, *Chem. Rev.*, **64**, 129 (1964).
27. Y. Iwakura, S. Shiraishi, J. Imai, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 305 (1966).
28. Y. Iwakura, M. Nakabuk, *Bull. Soc. Chim. Japan*, **37**, 767 (1964).
29. O. H. Wheeler, P. H. Gore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3363 (1956).
30. I. Zugrăvescu, G. Caraculacu, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 451 (1968).
31. J. Preston, W. Black, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 845 (1965).
32. W. Wrasildo, R. Empey, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **5**, 1513 (1967).
33. J. Preston, W. F. Dewinter, W. B. Black, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **7**, 285 (1969).
34. J. Preston, *J. Heterocyclic Chem.*, **5**, 269 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

DOMENII DE UTILIZARE ALE POLIMERILOR HETEROAROMATICI

În ultimii ani au apărut pe piaţă noi mase plastice care pot fi folosite la temperaturi ridicate. Ele sînt rezultatul unei intense munci de cercetare care a primit la început sprijin material direct din partea industriei de avioane.

În şcolile superioare ca şi în laboratoarele industriale ale marilor societăţi de produse chimice s-au cercetat şi se cercetează mereu noi polimeri cu înaltă termostabilitate reuşindu-se în cîţiva ani punerea la punct şi comercializarea unor noi produse în domeniul izolanţilor, adezivilor, fibrelor (tabela 24).

Astăzi, în întreaga lume, domeniul polimerilor termorezistenţi interesează un mare număr de cercetători. Produsele apărute în comerţ se găsesc într-un număr relativ redus. Aceasta se datoreşte mai multor cauze. Cea mai importantă este faptul că din numărul mare de polimeri sintetizaţi, mulţi sînt insolubili, infuzibili şi greu de prelucrat. Acest mare inconvenient a fost în parte înlăturat prin noi procedee de sinteză care permit formarea în primă fază a unui prepolimer solubil şi prelucrabil. Un alt mod de a solubiliza polimerii a fost introducerea de resturi alifatice sau de substituenţi, care contribuie şi la coborîrea punctului de topire. Însă aceste modificări scad durata de folosire a polimerului ca şi stabilitatea sa termică. În ultimul timp s-a căutat să se perfecţioneze instalaţiile mecanice pentru a putea prelucra polimerii la temperaturi foarte înalte.

Polimerii heterociclici termostabili au mai multe domenii de aplicare. În industria electrotehnică şi electronică ei se folosesc ca lacuri şi folii electroizolante, adezivi, laminate, mase de turnare pentru imprimarea circuitelor, folii pentru izolarea motoarelor şi transformatoarelor, adezivi pentru metale şi sticlă etc.

Un domeniu vast de aplicare este acel al construcţiei avioanelor de pasageri pentru zboruri la înălţimi mari şi cu viteze considerabile, ca şi în tehnologia spaţială pentru nave cosmice, rachete. Ne vom ocupa în special de aplicarea polimerilor termostabili în domeniul electrotehnicei.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 24

Stabilitatea termică a unor mase plastice [1]

Produsul chimic	Numele comercial	Domeniul de stabilitate termică °C	Domeniul de înmuiere °C
Poliamide	Nylon 66	80—100	220—260
Poli-*p*-xililen	Parylen	95	400
Poliester	Terylen	130	260
Tereftalat de glicol	Diolen		
	Trevira		
	Mylar		
Policarbonat din— Bis-fenol A	Makrolan	135	165
	Makrofol		
	Lexan		
Poli-2,6-dimetil-difenileter	PPO	140	220—230
Poli-bis-fenol A-difenilsulfonă	Polisulfonă	140	175
Poliester-imidă	Terebec FH	160—180	reticulat
	Terebec FN		
Poliamid-imidă	Polymer AI	150—180	reticulat
Polisiloxan	Silikone	180—200	—30 la 200
Politetrafluor-etilen	Teflon	250	330 crist.
	Halon TFE		
	Fluon		
Poliimidă	Film H	250	800
DAPM + DFO—	Pyre ML		

6.1. LACURI

Lacurile termorezistente au fost fabricate din poliimide, poliimidamide şi poliimidesteri, astăzi existînd mai multe firme care livrează diferite tipuri de lacuri care se deosebesc fie prin structură, fie prin modul de aplicare [2]. Cele mai multe au proprietăţi electroizolante şi se aplică în diferite domenii de temperatură. Ele se utilizează pentru acoperirea firelor de cupru sau alte metale, pentru bobine şi motoare electrice, sau la izolarea diferitelor piese. Prepararea lor constă dintr-o policondensare a unei dianhidride aromatice cu o diamină aromatică, într-un solvent polar. Se formează un acid poliamic care de obicei rămîne în soluţie şi care constituie lacul. Apoi are loc ciclizarea prin încălzire între 250 şi 400°, cu formarea de poliimidă insolubilă şi greu fuzibilă. S-au găsit metode pentru a produce acizi poliamici, cu greutăţi moleculare mari, care precipită din soluţii şi care servesc pentru obţinerea de filme şi fibre. Unii acizi poliamici au fost sintetizaţi şi în absenţa solventului, lucrîndu-se la presiuni şi temperaturi înalte. Poliimidele se pot aplica sub formă de lacuri electroizolante din soluţii de solvenţi cresilici ieftini, convenabili pentru acoperirea firelor.

Tabela 25

Utilizări ale polimerilor heterociclici [4]

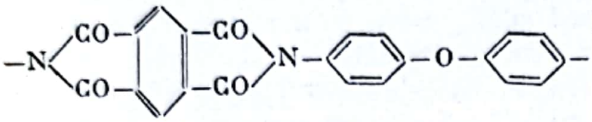
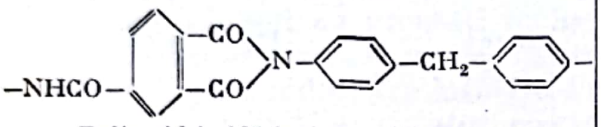
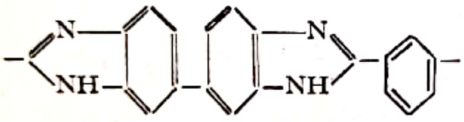
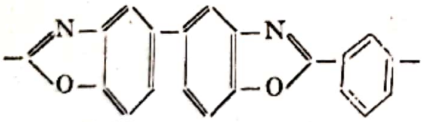
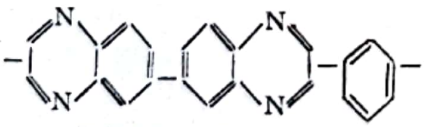
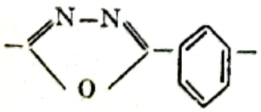
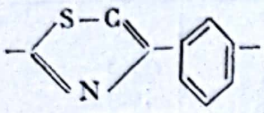
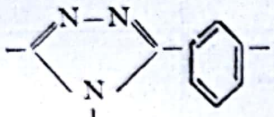
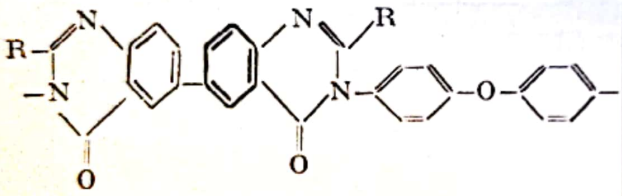
Polimerul (unitate structurală)	Utilizări	Temperatura de descompunere °C	Producător
 Poliimide	filme, lacuri stratificate, adezivi obiecte turnate fibre	430	du Pont Cyanamid Westinghouse
 Poliamid-imidă (polymer AI)	filme lacuri	350	Amoco Monsanto
 Polibenzimidazol	fibre stratificate adezivi	370	Narmco I.F.P. Célanèse
Polibenztiazol	stratificate	500	Narmco
 Polibenzoxazol	filme lacuri	400	du Pont Borg-Wagner
 Polichinoxaline	filme obiecte turnate stratificate	430	I.F.P. Univ. IOWA
 Polioxadiazol	fibre	400	du Pont

Tabela 25 (continuare)

Polimerul (unitate structurală)	Utilizări	Temperatura de descompunere °C	Producător
 Politiazol	fibre	350—400	du Pont
 Polifeniltriazol	fibre	420	Chemstrand
 Polichinazolone	filme lacuri	320(R=CH_3) 420(R=C_6H_5)	I.F.P.

Pentru îndepărtarea solventului şi a apei de reacţie, lacul se depune în straturi subţiri de 5 mμ grosime, după fiecare trecere prin soluţie, urmînd o trecere prin cuptoare electrice la 400° timp de un minut.

Un alt solvent utilizat pentru lacuri este NMP în amestec de xiloli. Lacurile sînt stabile faţă de solvenţi, faţă de agenţi chimici (cu excepţia bazelor tari) şi foarte rezistente la radiaţii. Temperatura-limită de folosire a lor este la 240° pentru 25 000 ore. Tolerează şi mici şocuri de temperatură între 300 şi 400° de scurtă durată. Un dezavantaj al firelor izolate cu poliimide este stabilitatea relativ mică la frecare a lacului. Un alt dezavantaj posibil este nestabilitatea soluţiilor de acizi poliamici : aceştia prin păstrare se pot cicliza chiar fără încălzire, iar apa degajată poate produce hidroliza parţială a polimerului. Se recomandă utilizarea soluţiilor proaspete şi păstrarea lor în locuri uscate şi la rece. Aceste dezavantaje pot fi înlăturate prin folosirea lacurilor pe bază de poliimidamide şi poliimidesteri. Ele au fost preparate prin înlocuirea dianhidridei piromelitice cu anhidrida trimelitică, utilizînd şi alte diamine aromatice cum ar fi 4,4'-diaminodifenilmetanul. Din aceste produse se obţine o poliimidamidă care formează un lac izolant cu o rezistenţă bună la frecare şi îndoire, dar cu o stabilitate termică inferioară poliimidelor. Se folosesc şi izolatori din poliester-imide obţinuţi tot din anhidrida trimelitică şi diamine,

esterificaţi apoi cu glicol (pg. 44). Poliester-imidele cu unităţi tereftalice sînt cunoscute sub denumirile comerciale de Terebec FN şi Terebec FH[3]. Aceste lacuri pot fi păstrate fără a se altera, sînt rezistente la şocuri termice şi la abraziune. Temperatura-limită de utilizare este de 180—190°, deci cu 30—40° mai coborîtă decît la poliimidă, dar destul de ridicată pentru felurite scopuri. Sînt insolubili în solvenţi, avînd o durată de viaţă de 25 000 ore. Se întrebuinţează la fabricarea frigiderelor şi în alte domenii ale industriei electrotehnice. Alte produse industrializate sînt poliamid-imidele A1-Polymer (Amoco) şi Skygard 700 (Monsanto), care se fabrică în cantităţi mari, utilizate ca lacuri pentru izolarea firelor, cablurilor, motoarelor, prezentînd un factor de siguranţă în construcţia maşinilor electrice. Du Pont a preparat poliimidele PI-2100 şi PI-2101, care se găsesc în comerţ sub formă de soluţii concentrate (50%). Aceste soluţii conţin prepolimeri cu greutăţi moleculare mici care se reticulează apoi prin încălzire, trecînd într-un lac rezistent care este totuşi mai puţin termostabil decît poliimida Pyre ML (Du Pont). În tabela 25 sînt daţi polimerii heterociclici utilizaţi ca izolatori electrici, filme, fibre şi stratificate pentru temperaturi înalte.

6.2. FOLII ŞI FILME

Cele mai cunoscute poliimide termostabile sînt fabricate sub denumirea de Film H şi Kapton. Aceste produse se folosesc la izolarea motoarelor şi transformatoarelor, rezistînd la 250° timp de 20 000 ore, fără a se observa vreo modificare a proprietăţilor lor fizico-mecanice. Aceşti izolatori în afară de stabilitate la temperaturi ridicate au şi o rezistenţă marcată la radiaţii şi la agenţi chimici. Ei sînt neinflamabili şi-şi menţin proprietăţile mecanice şi la temperaturi foarte scăzute (—269°). În industria electronică, un domeniu interesant de utilizare a foliilor poliimidice îl constituie imprimarea schemelor şi a circuitelor. În acest scop acidul poliamic se depune pe foi de cupru oxidat şi se tratează termic apoi cuprul se decapează conform indicaţiilor şi se trasează diferitele elemente ale schemei. ICT Company în colaborare cu Idris Jones [5] au pus la punct un nou procedeu de producere a circuitelor imprimate, formate din straturi multiple, pentru integrarea semiconductorilor în circuitele electrice.

Filmul Kapton, Type H, se fabrică pe scară industrială din anul 1966. În afară de proprietăţi fizice, mecanice şi electrice superioare prezintă rezistenţă la agenţi chimici şi la radiaţii. Rezistă la contactul cu flacăra, nu se topeşte şi se carbonizează numai la temperaturi extrem de înalte. Kaptonul poate fi laminat şi metalizat fiind extrem de adeziv şi elastic. Pentru laminare pot fi utilizate un mare număr de răşini epoxi, siliconi sau fenoplaste. O modificare care asigură menţinerea stabilităţii termice se poate face prin laminarea Kaptonului cu un film fluorocarbonic. Datorită

Scanned with OKEN Scanner

stabilităţii sale termice şi însuşirilor izolante, Kaptonul se aplică la acoperirea firelor, cablurilor, motoarelor, bobinelor, transformatoarelor, tuburilor, bandelor, conductelor etc.

Filmul H n-are analogi printre masele plastice, posedînd proprietăţi termice şi mecanice superioare într-un larg domeniu de temperatură. Nu se înmoaie, nu se topeşte, are un modul de elasticitate înalt pînă la 300—400° şi îşi menţine flexibilitatea între —200 şi 400°. Caracteristicile dielectrice sînt superioare celor ale poliesterilor. Timpul său de folosire în atmosferă inertă este de 5—10 ori mai mare decît în aer. Încălzit la temperaturi înalte, îşi pierde întîi proprietăţile mecanice, apoi pe cele electrice. Poate fi folosit în aer un timp îndelungat pînă la temperatura de 250—275° iar în gaze inerte pînă la 325—350°. El îşi păstrează proprietăţile şi după o iradiere prelungită cu neutroni, fiind cel mai rezistent dintre toţi polimerii cunoscuţi [6]. Suportă doze de iradiere de 10—15 ori mai mari decît polistirenul. Nu se dizolvă şi nu se umflă în solvenţii obişnuiţi şi este rezistent la atacul acizilor. Datorită acestor proprietăţi excepţionale are utilizări multiple în tehnica aerospaţială, navală şi în industriile electrotehnică şi electronică. În tabela 26 sînt redate proprietăţile Filmului H.

Tabela 26

Proprietăţile Filmului H [7]

Stabilitatea termică în aer	
250°C	10 ani (extrapolare)
275°	1 an
300°	1 lună
400°	1 zi
Punct de topire, °C	900
Solvent	nici unul
Densitate	1,42
Temperatura de tranziţie sticloasă	500
Rezistenţa la rupere (psi)	
4°K	flexibil
25°C	25,000
200°	17,000
300°	10,000
500°	4,000
Elongaţia, %	
25°C	70
200°	90
300°	120
500°	60
Modulul de elasticitate	
25°C	400,000
200°	260,000
300°	200,000
500°	40,000

6.3. MASE PLASTICE DE TURNARE ŞI IMPREGNARE

Obţinerea maselor plastice din poliimide a întîmpinat greutăţi de ordin tehnologic mai mari decît obţinerea filmelor. Piese mai masive nu pot fi fabricate din acizi poliamici deoarece ele devin poroase şi închise la culoare din cauza reţinerii unor produse secundare, solvenţi, la un stadiu de viscozitate înaltă. Îndepărtarea solventului din masa turnată se face foarte greu, iar apa ce se elimină la imidizare produce hidroliza parţială a polimerilor. S-a recurs la izolarea acizilor poliamici din soluţie sub formă de pelicule sau pulberi care se supun apoi imidizării şi se prefac în blocuri prin aglomerare sau prin presare. Aceste operaţiuni sînt dificile şi depind de tipul de poliimidă. De exemplu, piromelitimidele nu se înmoaie de loc şi nu pot fi prelucrate prin acest procedeu. S-au turnat mase plastice din poliimide ce conţin în moleculă legături de sulf, legături carbonilice sau eterice. Cele mai bune rezultate au fost obţinute cu poliimida DFO [8] (p. 42); aceasta se înmoaie la 270° şi se restructurează peste 400°; între 300 şi 400° este fluidă şi termoplastă, ceea ce permite prelucrarea ei atît prin presare cît şi prin turnare. Se pot forma filme din acid poliamic turnat pe sticlă, uscat şi desprins, apoi supus imidizării prin încălzire la 300°. Au fost obţinute pulberi din soluţie de poliimidă în DMF, prin precipitare cu benzen şi acetonă. Pulberile se imidizează apoi prin încălzire în vacuum. Aceste mase plastice au proprietăţi superioare, în special o stabilitate termică pînă la 280°. Ele nu îşi modifică proprietăţile mecanice şi termice prin presare la 390° şi pot fi represate de cîteva ori. De asemenea, îşi menţin rezistenţa la rupere şi la alungire după o încălzire la 390°. Proprietăţile dielectrice nu se modifică după o încălzire în aer la 210° timp de 3000 ore. Posedă o rezistenţă bună la iradiere cu raze γ. Îmbinarea proprietăţilor de stabilitate termică şi chimică cu proprietăţile mecanice şi electrice deosebite, fac ca acest polimer DFO să aibă mari perspective de utilizare în industria electrotehnică [8]. S-au preparat şi poliimide termoplaste (poliimid XIP-182) (Cyanamid Comp.) cu punct de înmuiere 130°; se prevede obţinerea de poliimide elastomere şi de spume termic rezistente [9]. S-au făcut de asemenea cercetări asupra pirolizei poliimidelor [10].

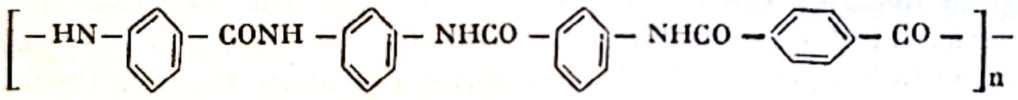
De un interes deosebit se bucură poliimidele cu fluor [11]. Se cunosc tipuri în care atît diamina cît şi dianhidrida de plecare conţin fluor iar altele în care numai una din componente conţine fluor (exemplu Filmul HF du Pont). De asemenea se găsesc în comerţ poliimide sub formă de răşini de impregnare în amestec cu diferite materiale de umplutură [12]. Ele pot fi prelucrate mecanic şi stanţate, avînd proprietăţi electrice excepţionale. Industria de aviaţie dispune de un material transparent folosit ca izolant pentru avioanele rapide [13].

Scanned with OKEN Scanner

6.4. FIBRE TERMOSTABILE

În domeniul fibrelor organice cei mai mulți polimeri care cu cîțiva ani în urmă încă nu erau cunoscuți, se aplică în prezent ca fibre cu proprietăți speciale. Alți polimeri care prezentau greutăți în sinteză în fază de laborator, acum sînt comercializați. Dintre polimerii anorganici s-au obținut materiale fibroase și fibre, care erau privite ca imposibil de realizat. Progresele în acest domeniu sînt așa de rapide încît s-au imaginat și metode speciale de caracterizare a proprietăților acestor polimeri. Îndeosebi, interesul unei unități industriale pentru fibrele rezistente la temperaturi înalte a dat un mare impuls producerii unei game largi de tipuri de fibre, precum și metode adecvate de aplicare a lor. Fibrele rezistente la temperaturi mari sînt indispensabile și pentru armarea unor materiale de compoziții foarte diferite.

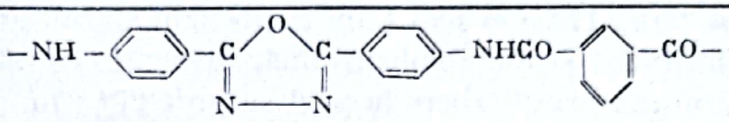
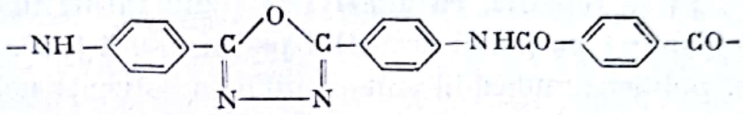
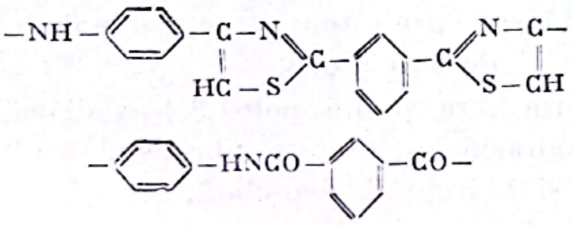
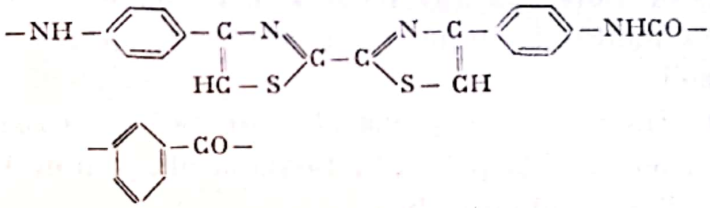
Copoliamidele aromatice ordonate formează fibre care prezintă o excelentă rezistență la degradarea termică. Astfel, o fibră compusă din cicluri aromatice cu legături *m*- și *p*-benzanilidice are o stabilitate deosebită, păstrîndu-și proprietățile după o lungă expunere la temperaturi ridicate. Ea prezintă rezistență la hidroliză și alte degradări chimice, are o mare putere dielectrică și stabilitate deosebită față de radiațiile ionizante. Țesăturile din această fibră sînt flexibile și rezistă la frecare [14]. Menținerea proprietăților utile la temperaturi înalte este atribuită secvenței ordonate a unităților structurale din lanțul macromolecular:



Această fibră se aplică la filtre pentru gaze fierbinți, izolatori electrici pentru motoare și transformatoare, țesături pentru parașute și diverse echipamente speciale, îmbrăcăminte de protecție pentru foc și căldură etc. O fibră poliamidică complet aromatică este NOMEX [15], fabricată de Du Pont; deși compoziția ei nu a fost comunicată, se crede a fi poli-(*m*-fenilen-izoftalamidă). Din ea s-au confecționat țesături și folii subțiri care se aplică ca izolatori electrici. Această fibră nu se topește, aprinsă se stinge singură și este rezistentă la oxidare. Se folosește pentru temperaturi pînă la 230° și suportă șocuri pînă la 420°. Este utilizată pentru echiparea cosmonauților și a piloților, pentru parașute etc. S-au obținut fibre din copolimeri heterociclici cu grupe amidice, ordonați [16]. Polimerii au fost preparați prin condensarea clorurilor acide aromatice cu diamine aromatice, conținînd unități heterociclice preformate, cunoscute ca termic stabile (oxadiazoli, tiazoli, bitiazoli). Fibrele au o tenacitate de 8 g/den în condiții standard. Li s-au determinat și anumite însușiri care se mențin la temperaturi ridicate. Astfel, după lungi perioade de expunere la 300° în aer, proprietățile fizico-mecanice nu se schimbă. De exemplu, o fibră oxadiazolamidică reține 3/4 din tenacitatea sa, după 168 ore, la 300°.

Tabela 27

Copolimeri ordonaţi amido-heterociclici [16]

Polimerul	Unitatea structurală	Viscozitatea inerentă [η]
Oxadiazolamida I		1,65
Oxadiazolamida II		2,58
Tiazolamida		1,20
Bitiazolamida		2,36

În tabela 27 sînt prezentaţi copolimerii heterociclici ordonaţi care pot forma fibre.

Proprietăţile fibrelor sînt redate în tabela 28.

Tabela 28

Proprietăţile fibrelor amido-heterociclice [13]

Polimer	Tranziţie top. °C		Temp. desc. °C		Rezistenţă la tragere g/den	Elongaţie %	Modul de elasticitate g/den
	Azot	Aer	Azot	Aer			
Oxadiazolamida I	465	—	440	440	6,7	11,0	114
Oxadiazolamida II	515	—	480	475	6,5	7,5	126
Tiazolamida	475	425	475	—	3,4	12,8	88
Bitiazolamida	535	535	490	—	7,8	6,6	168

Scanned with OKEN Scanner

Polibenzimidazolii sînt primii reprezentanţi dintre azoli comercializaţi sub formă de fire, care se obţin din soluţii de DMAc. Pentru obţinerea PBI cu greutăţi moleculare mari a fost necesară purificarea înaltă a diaminobenzidinei şi punerea la punct a unui proces de sinteză în atmosferă de azot. Polimerii obţinuţi au avut viscozităţi 0,75—0,85 şi îşi menţin proprietăţile pînă la 300°. Caracteristicile acestor polimeri şi fibre au fost studiate pe larg [17]. Cei mai buni polibenzimidazoli au fost cei obţinuţi din difenilizoftalat şi diaminobenzidină, prezentînd o stabilitate pronunţată la hidroliză : prin fierbere în acid sulfuric 25% nu-şi modifică structura [18]. Ei se remarcă ca adezivi la temperaturi înalte, răşini pentru laminate şi spume cu indici de înaltă performanţă [19]. Spre deosebire de poliimide, polibenzimidazolii sînt solubili în solvenţi polari, foarte stabili în absenţa aerului şi posedă o neobişnuită capacitate de a lipi metalele. Un film polibenzimidazolic are o tenacitate medie de 5 g/den, 23% alungire şi modulul iniţial de 115 g/den.

Au fost obţinute fibre şi din poli-1,3,4-oxadiazoli [20] prin ciclodeshidratarea polihidrazidelor. Aceste fibre sînt înalt orientate, au o stabilitate termică şi hidrolitică deosebită, rezistă un timp îndelungat la 400° fără a-şi schimba proprietăţile. S-au făcut cercetări asupra proprietăţilor acestor fibre [21]. O piedică în obţinerea industrială a lor este temperatura înaltă şi timpul lung cerut de trecerea polihidrazidelor în polioxadiazoli.

A. H. Frazer [22] a preparat fibre poli-1,3,4-tiadiazolice utilizînd acelaşi procedeu ca şi la poli-1, 3, 4-oxadiazoli, prin deshidratarea termică a fibrelor polioxatianhidrazidice.

Fibrele posedă acelaşi înalt grad de stabilitate termică şi hidrolitică ca şi polioxadiazolii. Prezintă însă următorul avantaj : conversia oxatiahidrazidelor are loc la temperaturi mai joase şi cu viteze mai mari decît conversia polihidrazidelor la oxadiazoli.

Recent [23], s-a obţinut o fibră pe bază de BBB, (poli-bis-benzimidazol-benzfenantrolină), din acid naftalentetracarboxilic şi diaminobenzidină. Polimerul scalar este insolubil în acid sulfuric, formînd soluţii din care se trag fibre.

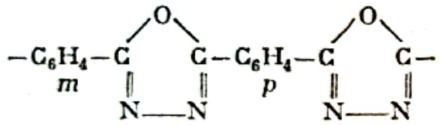
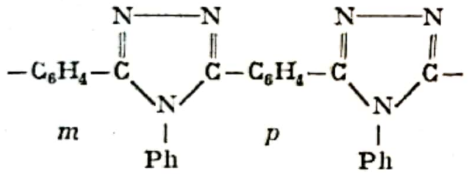
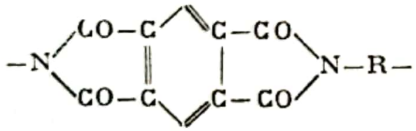
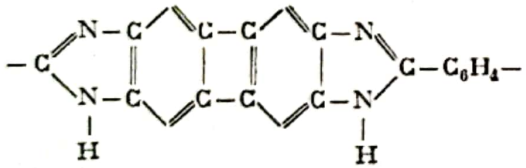
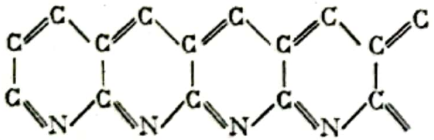
Aceste fibre îşi menţin proprietăţile la temperaturi înalte şi la acţiunea radiaţiilor. Cercetări asupra fibrelor BBB au fost efectuate de Celanese Research Corp.

În tabela 29 se prezintă polimerii care formează fibre şi filme termostabile şi unele proprietăţi ale acestora [24].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 29

Fibre şi filme termostabile [24]

Unitatea structurală	P. fuziune °C	Temperatura de rupere °C	Forma	Rezistenţa la tragere	Rezistenţa la întindere %	Modul de elasticitate
$-C_6H_4-CH_2-CH_2-$	405	300	film	—	600	—
$-CO-C_6H_4-CO-NH-(CH_2)_2-NH-$	455	380	fibră	1,8 g/den	26	62 g/den
$(-O-C_6H_4-CO)_{0,6p.}-(-O-C_6H_4-CO-)_{0,4m.}$	385	300	fibră	700 kg/cm²	6	22 500kg/cm²
	450	400	fibră	2,6 g/den	3	124 g/den
	500	423	film	630 kg/cm²	13	9 100kg/cm²
	900	815	film	1760 kg/cm²	90	28 000 kg/cm²
	500		film	0,7 g/den	7	35 g/den
	900	400	fibre	1,0 g/den	6	25 g/den

Scanned with OKEN Scanner

ÎNCHEIERE

Dezvoltarea vertiginoasă a tehnicii contemporane în toate ramurile de producţie cere necontenit noi materiale plastice cu proprietăţi speciale pentru a corespunde unor noi necesităţi care apar în ritm rapid. Din această cauză cercetările pentru obţinerea unor noi polimeri de diverse structuri, cu însuşiri fizico-mecanice superioare, cunosc în momentul de faţă un avînt deosebit.

După datele pe care le deţinem în prezent, se poate prevedea pentru viitorul apropiat o intensificare a eforturilor de cercetare în direcţia obţinerii polimerilor cu o mare rezistenţă termică şi mecanică. Din acest punct de vedere clasa polimerilor heterociclici se va bucura de o atenţie sporită din partea cercetătorilor, îndeosebi poliamidele şi polimerii scalari. Prin introducerea de noi substituenţi în unităţile structurale ale polimerilor astăzi cunoscuţi se va căuta să se obţină produşi termoplastici şi solubili, rezistenţi la acţiunea agenţilor chimici şi cu stabilitate superioară.

Pentru a lărgi gama tipurilor structurale se vor investiga noi căi de sinteză, îndeosebi policiclocondensarea şi policicloadiţiile dipolare 1,3 şi 1,4. Din această ultimă categorie, investigaţiile se pot îndrepta asupra anumitor metode de sinteză insuficient cercetate pînă în prezent, cum este de exemplu adiţia nitriloxizilor la sisteme cu legături multiple reactive. Prin utilizarea reactanţilor bisfuncţionali se poate ajunge pe această cale la polimeri de tip oxazolic, iar prin participarea arinelor, la compuşi macromoleculari care ar conţine în catena principală unităţi benzoxazolice.

Asemănător ar putea reacţiona şi hetarinele, precum şi alte numeroase combinaţii nesaturate, capabile de a da reacţii de cicloadiţie cu nitriloxizii.

Tot în domeniul reacţiilor de acest tip, cercetările s-ar putea axa şi spre studiul reacţiei de homopolicicloadiţie, de exemplu a dinitriliminelor, intermediari amfionici ce pot fi obţinuţi *in situ* din clorhidrazide, conducînd la poliariltetrazine.

Ilidele carbon-azot de forma $\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{C}R_2$ ar putea de asemenea juca un rol important în obţinerea polimerilor heterociclici. Aceşti produşi dipolari prezintă o mare capacitate de reacţie faţă de agenţii dipolarofili de diverse structuri. Ar putea fi utilizate ilidele derivate de la N-heterocicli care sînt mai stabile şi pot fi obţinute mai uşor. Se poate imagina de pildă

Scanned with OKEN Scanner

sinteza unor asemenea polimeri, prin policicloadiţie a unui ester diacetilenic la o bis-ilidă provenită de la un derivat dipiridinic sau diizochinolinic.

Reacţia ar putea fi extinsă şi pentru alţi N-heterocicli utilizînd o gamă variată de reactanţi dipolarofili.

Se vede clar, numai din cele cîteva exemple date, că un cîmp larg de investigaţii rămîne deschis în viitor cercetătorilor în domeniul obţinerii de noi polimeri heterociclici prin reacţii de cicloadiţie dipolară.

Policondensarea, ca metodă de sinteză a polimerilor, a fost mai amplu cercetată. Dată fiind însă varietatea enormă a posibilităţilor pe care chimia organică preparativă le oferă, investigaţiile în această direcţie pot aduce noi şi importante contribuţii. Se poate prevedea obţinerea unor rezultate interesante în studiul reacţiilor de policondensare în două faze, care permit obţinerea unui prepolimer mai uşor de prelucrat într-o primă etapă, urmată de o reacţie finală de eliminare cu formarea polimerului propriu-zis.

Sinteza poliimidelor prin intermediul acizilor poliaminici constituie un exemplu în această privinţă. De asemenea, utilizarea compuşilor α- şi β-dicarbonilici în sinteza diferitelor structuri heterociclice merită a i se acorda o atenţie sporită. Reacţiile de cuplare oxidativă, aplicate în domeniul sintezei polimerilor heterociclici, ar putea constitui o nouă direcţie de investigaţie pentru obţinerea unor anumite structuri macromoleculare.

Paralel cu cercetările unor noi căi de sinteză, a unor noi structuri, se va aprofunda studiul metodelor practice de polimerizare. Policondensarea interfacială va fi aplicată pe o scară mult mai largă deoarece conduce la produşi cu greutăţi moleculare relativ mari.

Fotopolimerizarea în stare solidă, sub acţiunea radiaţiilor externe, precum şi studiul unor noi sensibilizatori prezintă un interes deosebit. În general sînt de aşteptat o îmbunătăţire substanţială a tehnicilor uzuale, precum şi extinderea anumitor metode speciale — cum ar fi de exemplu reticularea cu ajutorul radiaţiilor γ — pentru diverse tipuri de polimeri.

Polimerii cu o mare rezistenţă termică şi mecanică sînt în general greu de prelucrat. Instalaţiile actuale utilizate pentru prelucrarea maselor plastice curente (polietilenă, policlorură de vinil etc.) nu corespund decît parţial tehnologiilor cerute de polimerii cu înalte proprietăţi fizico-mecanice. Construirea unor noi maşini şi utilaje, adecvate prelucrării acestor polimeri, este în curs de rezolvare.

Progresul realizat în ultimii ani în chimia polimerilor apare spectaculos din numeroase puncte de vedere. Domeniul de aplicabilitate al maselor plastice se extinde necontenit şi asistăm la un rapid proces de înlocuire a materialelor clasice prin produse macromoleculare de sinteză, destinate celor mai variate scopuri. Această impresionantă dezvoltare a chimiei polimerilor, legată de cerinţele mereu crescînde ale tehnicii moderne, nu a fost posibilă decît prin îmbinarea strînsă a cercetării fundamentale cu cea aplicativă.

Scanned with OKEN Scanner

HETEROCYCLIC POLYMERS

SYNOPSIS

The heterocyclic polymers have lately recorded a considerable development due to the ever growing demands of modern technics for plastic materials with special properties.

No monograph on thermostable heterocyclic polymers has been yet published in our country. Since even more specialists are interested in problems concerning the obtaining and utilization of polymers, we consider that the "Heterocyclic Polymers" will cover the information requirements in the field.

The importance of heterocyclic polymers is now unanimously acknowledged and a particular extension of their application is expected for the next years in many fields of the technics.

The work is a monograph of the most important studies of the last decade on heterocyclic polymers, and includes six chapters.

The "Introduction" gives some concise notions on polymers, their more important characteristics, different types of polymers. The reasons leading to the study and the development of the heterocyclic polymers chemistry, especially the very important thermostable polymers are examined: the thermal stability is roughly defined. The physical factors (crystalline structure, cross-linking) as well as the chemical ones (resistivity to pyrolysis, oxidation, chemical agents) that influence the thermal stability of a polymer are examined. The relationship between the structure of a polymer and its thermal stability is investigated as well as the reasons for which the aromatic and heteroaromatic structures should be preferred to other structures.

The authors insist upon the mecahnism of polymers degradation as a means to estimate the stability of the polymer, and its reactions with the environment.

Chapter II reviews the aromatic polymers which show many analogies, as to structure and physico-chemical properties, with the heterocyclic polymers. The polyphenylenes, polyphenylene-oxides, polysulfones are described, which have been prepared lately, and some of them, applied as thermostable polymers.

The criteria of the polymers classification and the principal classes of polymers are dealt with. Chapter III tackles the penta-atomic heterocyclic polymers, and chapter IV the hexa-atomic polymers. For each class of polymers one describes:

a. the obtaining methods i.e. polycondensation in solution, melting or interfacial polycondensation, polyaddition, step polyheterocyclization.

Scanned with OKEN Scanner

b. reaction equations
c. reaction conditions
d. polymer structure and structure determination
e. properties: solubility, softing and melting points, viscosity, thermal stability, molecular weights, processing.

The classes of polymers which have been successfully applied as the polyimides, polybenzimidazoles, polyoxadiazoles and "ladder polymers", have been more intensively treated.

Some polymers which due to their different structures could not be included in the preceding chapters have been taken in Chapter V. These polymers are actually obtained by different methods than those previously described. This chapter shows the vat polymers, the polymers obtained by 1,3-dipolar cycloaddition reactions, and the ordered heteroaromatic polymers.

Chapter VI deals with the most important applications of heterocyclic polymers and thermostable products. They are used as: varnishes, films, castings, impregnating resins, fibres, etc. There are also given the characteristics of some polymers, which have been applied in the industry as well as the tables showing the commercial polymers.

★

In conclusion the authors put forward new ways for the synthesis of some polyheterocyclic structures which are of interest especially for the research workers interested in topics of this domain.

Scanned with OKEN Scanner

CONTENTS

P.

CHAPTER I. INTRODUCTION 11

1.1. Generalities 11
1.2. Stability and polymer structure. 13
1.3. Thermal degradation of heat-stable polymers 19
References 20

CHAPTER II. AROMATIC THERMALLY STABLE POLYMERS 21

2.1. Generalities 21
2.2. Polyphenylenes 22
2.3. Polyphenylene oxides 24
2.4. Polysulfones 25
References 26

CHAPTER III. POLYMERS WITH FIVE-MEMBERED RINGS 27

3.1. General discussion 27
3.2. Classification systems of thermally stable polymers 29
3.3. Polyimides. Polyester-imides, Polyamide-imides. 31
3.4. Polythiazoles 49
3.4.1. Polybithiazoles 50
3.4.2. Polybenzthiazoles 51
3.5. Polybenzoxazoles 54
3.6. Polyimidazoles 58
3.6.1. Polybenzimidazoles 59
3.6.2. Polyimidazolines 68
3.7. Polypyrazoles 69
3.8. Poly-1,2,4-triazoles 74
3.9. Poly-1,3,4-oxadiazoles 79
3.8.1. Poly-1,3,4-oxadiazole-amides 85
3.9.2. Poly-1,3,4-oxadiazole-esters 93
3.10. Poly-1,2,4-oxadiazoles 94
References 99

CHAPTETR IV. POLYMERS WITH SIX-MEMBERED RINGS 103

4.1. Polyquinoxalines 103
4.2. Polybenzoxazines 113
4.3. Polyquinazolines 115
4.4. Scalar polymers 119

Scanned with OKEN Scanner

4.4.1. Polybenzimidazopyrrolones (polypyrrones) 120
4.4.2. Polyisoindoloquinazolinediones 128
4.5. Poly-s.triazines 132
4.6. Poly-1,2,4,5-tetrazines 138
4.7. Polypyridines 142
4.8. Polypyrimidines 145
References 150

CHAPTER V. OTHER HETEROCYCLIC POLYMERS 153

5.1. "Vat" polymers 153
5.2. Polymers from 1,3-dipolar addition reactions 155
5.3. Ordered heterocyclic polymers 165
References 168

CHAPTER VI. FIELED OF APPLICATION OF HETEROAROMATIC POLYMERS

6.1. Varnishes and enamels 169
6.2. Films 170
6.3. Impregnating and castings resins 173
6.4. High temperature resistant fibers. 176

References 180

CONCLUSIONS 181

Scanned with OKEN Scanner

POLYMÈRES HÉTÉROCYCLIQUES

RÉSUMÉ

Les récents progrès dans la technologie moderne ont rapidement créé des besoins dans le domaine des matériaux plastiques munis de propriétés spéciales.

Jusqu'à présent, en Roumanie aucune monographie, concernant les polymères résistants à haute température, n'a été publiée. Il existe pourtant un grand nombre de spécialistes qui sont intéressés aux problèmes d'obtention et d'utilisation des polymères, ce qui nous fait espérer que le travail « Polymères hétérocycliques » satisfera les nécessités d'information dans ce domaine.

L'importance des polymères hétérocycliques est aujourd'hui unanimement reconnue et on prévoit une extension remarquable de leurs applications, dans les différents secteurs de la technologie.

Le travail « Polymères hétérocycliques » embrasse les principales études effectuées la dernière décennie sur les polymères hétérocycliques et comprend six chapitres.

Dans l'introduction on donne quelques notions sommaires sur les polymères, leurs caractéristiques principales et on trace différents types de polymères. On évoque les conditions dans lesquelles a débuté le travail sur les polymères hétérocycliques, polymères stables à température élevée.

On définit ce que l'on attend d'un polymère thermostable, et on fait une analyse des facteurs physiques (la structure cristalline, la réticulation), ainsi que des facteurs chimiques (résistance à l'oxydation et aux divers agents chimiques) qui influent sur la stabilité d'une macromolécule. On étudie les relations qui existent entre la structure d'un polymère et sa stabilité thermique et on montre pourquoi les structures aromatiques et hétérocycliques sont préférables. On insiste sur le mécanisme de dégradation des polymères, comme moyen d'évaluation de la stabilité du polymère et de ses réactions avec le milieu environnant.

Dans le deuxième chapitre on passe en revue les polymères aromatiques hydrocarbonées, qui présentent beaucoup d'analogie avec les hétérocycles, en ce qui concerne la structure et les propriétés physiques et chimiques. On décrit les polyphénylènes, les polyphénylène-oxydes, les polysulfones, qui ont été préparés ces dernières années et qui sont utilisés comme polymères résistants à des températures élevées.

En continuant, on expose les divers critériums de classification des polymères et des principales familles de polymères hétérocycliques ;

Scanned with OKEN Scanner

le chapitre III s'occupe des polymères au cycle penta-atomique et le chapitre IV des polymères au cycle hexa-atomique. Pour chaque famille de polymère on décrit :

a. les méthodes de préparation : polycondensation en solution, à l'état fondu, interfaciale, polyaddition, polyhétérocyclisation par phases ;

b. les schémas de réactions ;

c. les conditions principales de réaction ;

d. la structure des polymères ;

e. les propriétés : solubilité, point de ramolissement ou de fusion, viscosité, stabilité thermique, poids moléculaire, possibilités d'utilisation.

On insiste sur les classes des polymères qui ont trouvé des applications industrielles : les polyimides, les poly-1, 3, 4-oxadiazoles, les polybenzimidazoles et les polymères « échelle ».

Dans le cinquième chapitre ont été incluses quelques familles de polymères dont la structure et les méthodes d'obtention sont différentes de celles décrites dans les chapitres précédents tels les polymères de cuve, ceux obtenus par des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire et les polymères ordonnés hétérocycliques.

Enfin dans le dernier chapitre on passe en revue les travaux consacrés aux diverses utilisations des polymères hétérocycliques. Ils présentent la particularité de pouvoir être utilisés sous formes très diverses : films, vernis, pousses, fibres, matériaux composites. On donne les caractéristiques de quelques polymères thermostables qui ont déjà été commercialisés.

★

Le travail s'achève par l'exposé de nouvelles voies que les auteurs suggèrent pour la synthèse de certaines structures polyhétérocycliques, intéressant notamment les chercheurs tentés d'aborder une thématique de recherches dans ce domaine.

Scanned with OKEN Scanner

TABLE DES MATIÈRES

Pag.

CHAPITRE PREMIER. INTRODUCTION 11

1.1. Généralités 11
1.2. Stabilité et structure 13
1.3. Dégradation des polymères thermostables 19
Bibliographie 20

CHAPITRE 2. POLYMÈRES AROMATIQUES THERMOSTABLES 21

2.1. Généralités 21
2.2. Polyphénylènes 22
2.3. Polyphénylène-oxydes 24
2.4. Polysulfones 25
Bibliographie 26

CHAPITRE 3. POLYMÈRES FORMÉS D'HÉTÉROCYCLES PENTA-ATOMIQUES . . 27

3.1. Généralités 27
3.2. Systèmes de classification des polymères thermostables 29
3.3. Polyimides, polyester-imides, polyamide-imides 31
3.4. Polythiazoles 49

3.4.1. Polybithiazoles 50
3.4.2. Polybenzthiazoles 51

3.5. Polybenzoxazoles 54
3.6. Polyimidazoles 58

3.6.1. Polybenzimidazoles 59
3.6.2. Polyimidazolines 68

3.7. Polypyrazoles 69
3.8. Poly-1,2,4-triazoles 74
3.9. Poly-1,3,4-oxadiazoles 79

3.9.1. Poly-1,3,4-oxadiazoles amides 85
3.9.2. Poly-1,3,4-oxadiazoles esters 93

3.10. Poly-1,2,4-oxadiazoles 94
Bibliographie 99

Scanned with OKEN Scanner

CHAPITRE 4. POLYMÈRES FORMÉS D'HÉTÉROCYCLES HEXA-ATOMIQUES

4.1. Polyquinoxalines 103
4.2. Polybenzoxazines 113
4.3. Polyquinazolones 115
4.4. Polymères à „échelle" 119

4.4.1. Polybenzimidazopyrrolonnes 120
4.4.2. Polyisoindoloquinazolinediones 128

4.5. Poly-s.triazines 132
4.6. Poly-1,2,4,5-tétrazines 139
4.7. Polypyrimidines 142
4.8. Polymères pyridiniques 145
Bibliographie 150

CHAPITRE 5. AUTRES POLYMÈRES HÉTÉROCYCLIQUES 153

5.1. Polymères de cuve 153
5.2. Polymères obtenus par des réactions de cyclo-addition 1,3-dipolaire 155
5.3. Polymères hétérocycliques ordonnés 165
Bibliographie 168

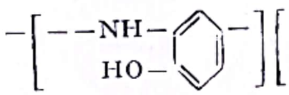
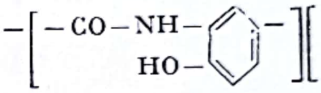
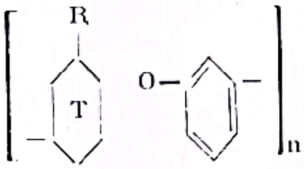
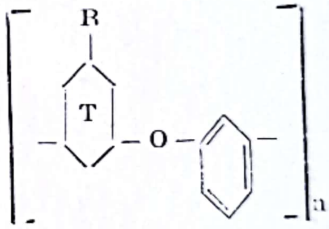
CHAPITRE 6. DOMAINES D'UTILISATION DES POLYMÈRES HÉTÉROAROMATIQUES 169

6.1. Vernis 170
6.2. Pellicules et films coulés. 173
6.3. Masses plastiques de coulage et d'imprégnation 175
6.4. Fibres thermostables 176
Bibliographie 180

CONCLUSIONS 181

Scanned with OKEN Scanner

E R A T Ă

Pag.	formula	în loc de:	se va citi:
55	de jos		
91	explicația figurii 9	...XIII a; ...XIII b.	— XIII a; ... XIII b.
136	de sus		

Redactor: Ing. HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: PETRU BRUMĂ

Bun de tipar 08.01.1971. Hîrtie scris IA. Format 16/700×1000, de 80 G/m². C.Z. pentru biblioteci mari 678.746. C.Z. pentru biblioteci mici 678

Întreprinderea Poligrafică „INFORMAȚIA" București,
str. Brezoianu, nr. 23–25,
Republica Socialistă România

I. P. Informația c. 335

În sistematizarea întregului material s-a luat drept criteriu natura heterociclului prezent în catena principală, care prezintă avantajul clasificărilor bazate pe structură, familiare chimistului.

După partea introductivă și o scurtă expunere a polimerilor aromatici, sînt descrişi în ordinea adoptată polimerii heterociclici pentaatomici (politiazoli, poliimidazoli, polipirazoli etc.), hexaatomici (polichinoxaline, politriazine, polipirimidine etc.), polimerii scalari și semiscalari precum și cei cu structuri particulare. Pentru fiecare tip de polimer se descriu proprietăţile importante — în special termostabilitatea — posibilităţile de prelucrare și domeniile de aplicabilitate.

Cercetările întreprinse de I. Zugrăvescu și L. Crivetz au adus o contribuţie directă la dezvoltarea cunoştinţelor asupra polimerilor heterociclici. În lucrare sînt menţionate rezultatele mai importante ale cercetărilor efectuate de autori privind noi căi de sinteză a unor produşi poliheteroaromatici prin policondensare, precum şi obţinerea de combinaţii poliheterociclice prin reacţii de adiţie 1,3-dipolare.

Pe lîngă o documentare cît mai completă a specialistului sau a viitorului specialist, autorii au urmărit prin modul de prezentare a întregului material precum şi prin schiţarea unor noi direcţii de investigare, să ofere sugestii utile cercetătorilor interesaţi în acest domeniu.

Lei 9,50

Scanned with OKEN Scanner